JAN 7 1948

NEUE FOLGE · BAND 160 · HEFT 8—9

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie
herausgegeben von
H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von
O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm
F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau
H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn
B. RASSOW-Leipzig / W. RÖHRS-Berlin
R. SCHWARZ-Königsberg/Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag
E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 6. Juli 1942

INHALT

Seite

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg.

Edgar Wöhlisch: Die kautschukartige Elastizität, ihr Wesen und ihre biologische Bedeutung. Mit 1 Abbildung 217

Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg/Br.

Georg Wittig und Dieter Waldi: Über eine vereinfachte Darstellung von Rubren 242

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

H. Staudinger: Kolloidik und makromolekulare Chemie. 301. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. Mit 2 Abbildungen 245

Bezugspreis je Band zu 12 Heften, die zwanglos ausgegeben werden: Inland RM. 15.—, Porto RM. —.60, Ausland RM. 11.25, wenn in Devisen oder freien Reichsmark gezahlt wird, Porto RM. —.70. Preis dieses Heftes: Inland RM. 3.—, Ausland RM. 2.25. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 160, Heft 8—9 6. Juli 1942

(Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg)

Die kautschukartige Elastizität, ihr Wesen und ihre biologische Bedeutung*)

Von **Edgar Wöhlisch**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. März 1942)

Die sehr auffallenden Erscheinungen der kautschukartigen Elastizität haben schon seit langer Zeit das lebhafte Interesse der Physiker, Chemiker, Techniker und unter den Physiologen vor allem dasjenige der Muskelphysiologen erregt. Auch der Verfasser ist seinerzeit durch die große äußere Ähnlichkeit, welche die aktive Kontraktion des Muskels mit der Verkürzung eines sich entspannenden Kautschukfadens aufweist, zur Beschäftigung mit den Fragen der kautschukartigen Elastizität gelangt. Muß sich doch der Physiologe, dessen Aufgabe es ist, die oft verwirrend komplizierten Erscheinungen der belebten Natur zu erklären, häufig nach einfacheren Modellen aus dem Bereiche der älteren und besser durchforschten Wissenschaften Physik und Chemie umsehen, um diese für sein eigenes Fach nutzbar zu machen. So kam ich dazu, mechanische und thermodynamische Messungen an gewissen, durch hohe reversible Dehnbarkeit auffallenden Systemen des tierischen Körpers anzustellen und wurde dabei mit der überraschenden Tatsache bekannt, daß Physik und Chemie noch nicht in der Lage waren, die eigenartigen elastischen Eigenschaften des Kautschuks zu verstehen. Ich gelangte im Verlauf dieser Untersuchungen zu einer neuartigen Deutung der kautschukartig-elastischen Er-

*) Vortrag in der Chemischen Gesellschaft zu Darmstadt am 11. VI. 1941 und im hochpolymeren Kolloquium des Chem. Laboratoriums der Universität Freiburg am 23. III. 1942.

scheinungen, an deren Ausbau eine größere Anzahl von Forschern hervorragenden Anteil hat, und die jetzt als „statistisch-kinetische Theorie der kautschukartigen Elastizität" wohl allgemein anerkannt wird.

Unser Wissen über das Erscheinungsgebiet der Elastizität der Festkörper hat durch die an der Entwicklung dieser Theorie beteiligten Untersuchungen experimenteller und theoretischer Art eine außerordentliche Bereicherung erfahren. Wohl die grundsätzlich wichtigste der neueren Erkenntnisse ist die, daß wir bei den Festkörpern zwei ihrem Wesen nach vollständig verschiedene Arten der Elastizität streng voneinander unterscheiden müssen. Es sind dies

I. die „gewöhnliche Elastizität" der bei weitem meisten Festkörper, für die ich hiermit die Bezeichnung „Normelastizität" vorschlagen möchte,

II. die kautschukartige Elastizität, die ich ihrem Wesen nach als „thermokinetische Elastizität" bezeichne.

ad I.: Die Normelastizität, bisher als Elastizität schlechthin bezeichnet, beruht, wie seit langem bekannt, auf interatomaren Anziehungskräften, bei deren Überwindung durch äußere Kräfte in den Festkörpern potentielle Energie gespeichert wird, weshalb wir diese Form der Elastizität auch kurz als potentiell-energetische Elastizität kennzeichnen können. Was die Beziehung der normelastischen Festkörper zur thermischen Energie betrifft, so zeigen sie normales thermoelastisches Verhalten, worunter ich das Vorhandensein eines positiven linearen und kubischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und demgemäß einen normalen thermoelastischen Effekt, d. h. eine Abkühlung des Körpers bei adiabatischer Dehnung verstehe. Thermische Ausdehnung und thermoelastischer Effekt sind bekanntlich nur zwei verschiedene Seiten ein- und derselben thermodynamischen Grundeigenschaft, die miteinander durch eine von W. Thomson aus dem II. Hauptsatz der Thermodynamik abgeleitete Beziehung

$$dT = -\frac{T\alpha L_0}{C_p} \cdot dP$$

gesetzmäßig miteinander verknüpft sind. Hier bedeuten T die absolute Temperatur, α den linearen thermischen Ausdehnungs-

koeffizienten (kurz l. th. AK.), L_0 die Länge des Körpers bei 0° C, C_p seine Wärmekapazität bei konstantem Druck und dT die bei adiabatischer Dehnung durch den Kraftzuwachs dP auftretende Temperaturänderung. Eine Folge der positiven thermischen Ausdehnung der normelastischen Festkörper ist, daß eine in ihnen durch äußeren Zug hervorgerufene Spannung, also auch der Elastizitätsmodul, mit steigender Temperatur absinkt.

Die reversible Dehnbarkeit der normelastischen Festkörper ist klein, sie liegt meist unter 1%. Der Wert des Elastizitätsmoduls (E-Moduls) ist dagegen hoch, bei Metallen z. B. in der Größenordnung von 10^4 kg/mm^2.

ad II.: Soviel bisher bekannt, unterscheiden sich die kautschukelastischen Festkörper durch folgende Eigenschaften von den normelastischen Festkörpern:

1. Sie weisen eine sehr hohe reversible Dehnbarkeit, zumeist über 100%, im Falle des Kautschuks selbst weit über 1000% auf.

2. Sie besitzen einen sehr kleinen Wert des E-Moduls (Kautschuk z. B. etwa 0,05 kg/mm^2).

3. Hinsichtlich ihrer Beziehungen zur thermischen Energie zeigen sie die von mir unter dem Oberbegriff der thermoelastischen Anomalie [Wöhlisch (1, 2)] zusammengefaßten Erscheinungen. Es sind dies: a) ein negativer l. th. AK. in einer bestimmten Richtung (Faserrichtung bzw. Dehnungsrichtung) bei positivem l. th. AK. senkrecht zu dieser Richtung und positivem kubischem th. AK. Gleichbedeutend hiermit ist eine Zunahme der elastischen Spannung bzw. des E-Moduls mit steigender Temperatur; b) der als Gough-Joule-Effekt bekannte anomale thermoelastische Effekt, d. h. eine Erwärmung der Körper bei adiabatischer Dehnung, eine Abkühlung bei adiabatischer Entspannung.

4. Durch genügend starke Dehnung lassen sich anscheinend alle kautschukelastischen Körper aus dem thermoelastisch-anomalen in den thermoelastisch-normalen Zustand überführen. Bei einem bestimmten Dehnungsgrad, dem Inversionspunkt des thermoelastischen Verhaltens [Wöhlisch (1)] wechseln also der l. th. AK. und der thermoelastische Effekt ihr Vorzeichen.

5. Zu den vorstehend aufgezählten, meines Wissens bei allen kautschukelastischen Körpern anzutreffenden Eigenschaften gesellt sich nun sehr häufig noch die erst 1925 von Katz entdeckte Eigentümlichkeit, daß es durch starke Dehnung des Körpers zum Auftreten eines auf Krystallisationserscheinungen hinweisenden Röntgenspektrogramms kommt.

Es hat nun selbstverständlich nicht an Versuchen gefehlt, die elastischen Eigenschaften des Kautschuks vom molekulartheoretischen Standpunkt aus zu deuten und zur chemischen Konstitution dieses Stoffes in Beziehung zu setzen. Ja, ganz offenbar hat man sogar ausnahmslos angenommen, daß die Lösung des Rätsels von der Seite der chemischen Konstitutionsaufklärung her gelingen müsse. Alle diese Versuche bezogen sich jedoch einzig und allein auf den Sonderfall des Kautschuks, man übersah also, offenbar fasziniert durch die besonders extremen Eigenschaften dieses Materials, vollständig, daß es immerhin nicht wenige chemisch völlig verschiedene Körper gibt, die in ihrem elastischen und thermoelastischen Verhalten mit dem Kautschuk grundsätzlich übereinstimmen. Da die außerordentliche Dehnbarkeit des Kautschuks den Vergleich mit einer Spiralfeder nahelegte, sind mehrfach Spiralfedermodelle des Kautschukfeinbaues vorgeschlagen worden [Schrifttum bei Wöhlisch (2)]. In allen diesen Theorien der Kautschukelastizität werden die sich der Dehnung widersetzenden Kräfte wie in der Elastizitätstheorie der normelastischen Festkörper auf dem Boden einer potentiell-energetischen Auffassung der Elastizität gedeutet; ihnen allen bereitet daher die hiermit nicht vereinbare thermoelastische Anomalie unüberwindbare Schwierigkeiten. Fikentscher und Mark verlegten noch 1929 bei einem besonders speziellen Spiralfedermodell des Kautschuks die elastischen Kräfte in die Restvalenzen der Doppelbindungen des Isoprens*) und deuteten die Gough-Joulesche Dehnungswärme im Sinne von Hock und Katz als Krystallisationswärme. Jedoch stellt weder dieses Modell noch seine 1934 von Mack vorgeschlagene Abänderung eine Lösung des Problems vor, da heute mit Sicherheit feststeht, daß die thermoelastische Anomalie vollständig unabhängig von Krystallisationserscheinungen auftreten kann.

Wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, existierte somit bis zum Jahre 1926, in welchem der Verfasser

*) Daß für die kautschukartige Elastizität die Anwesenheit von Doppelbindungen nicht erforderlich ist, hat Staudinger (2, 3) auf Grund der Beobachtung betont, daß gesättigtes Polystyrol beim Erwärmen kautschukelastisch wird; ebenso zeigt eukolloider Hydrokautschuk [Staudinger (2)] wie eukolloides Polyisobutylen Kautschukelastizität.

seine Untersuchungen über kautschukartig-elastische Materialien begann, keine befriedigende Theorie der Elastizität des Kautschuks selbst, noch viel weniger natürlich eine allgemeine Theorie des Erscheinungsgebietes der Kautschukelastizität oder auch nur der geringste Versuch zu einer solchen. Der heute allgemein anerkannte, ja fast schon selbstverständlich anmutende Gedanke, daß die kautschukartig-elastischen Erscheinungen bei chemisch ganz verschiedenen Körpern von einem einheitlichen, nämlich physikalischen Gesichtspunkte, nicht nur von der Konstitution des Moleküls aus gedeutet werden müßten, wurde erstmalig vom Verfasser 1926 in seiner kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität ausgesprochen [Wöhlisch (3)].

Daß dieser Gedanke damals noch keineswegs sozusagen „in der Luft lag", geht daraus hervor, daß er seitens der Chemiker und Physiker trotz intensivster Bearbeitung dieses Forschungsgebietes lange Zeit keinerlei Beachtung fand und auch nicht unabhängig von anderer Seite ausgesprochen wurde. Vielmehr wurden auch weiterhin potentiell-energetische Molekülmodelle für den Sonderfall des Kautschuks entworfen (Fikentscher und Mark, Mack, vgl. oben). K. H. Meyer, später einer der energischsten Verfechter meines Grundgedankens, schloß sich noch 1930 der Auffassung von Fikentscher und Mark an (vgl. Meyer und Mark) und war von einer einheitlichen Auffassung der kautschukelastischen Erscheinungen noch so weit entfernt, daß er die thermoelastische Anomalie des elastischen Gewebes vollständig anders zu deuten suchte als die des Kautschuks [K. H. Meyer (1)]: durch die bei der Erwärmung des Materials auftretende Entquellung sollten die inneren Anziehungskräfte der vorher solvatisierten Gruppen zur Wirkung gelangen. Daß diese — von K. H. Meyer selbst nach seinem Anschluß an die einheitliche thermokinetische Auffassung der Kautschukelastizität wieder verlassene — Deutung nicht zutreffen kann, wurde kürzlich experimentell sichergestellt [Wöhlisch (2)].

Wie bereits erwähnt, waren meine Versuchsobjekte gewisse Gewebe des tierischen Körpers, nämlich das aus dem Gerüstprotein Elastin aufgebaute elastische Nackenband des Rindes sowie die aus Faserkollagen bestehende Sehne, die durch

Erwärmen auf Temperaturen oberhalb von etwa 59 °C in ein kautschukelastisches Material übergeht.

Das elastische Nackenband weist eine Dehnbarkeit von rund 200 % auf. Sein Elastizitätsmodul ist von gleicher Größenordnung wie der des Kautschuks (0,04 kg/mm²).

Besonders überraschend waren indes nicht so sehr die elastischen als vielmehr die thermoelastischen Eigenschaften des elastischen Gewebes. Daß sich dieses Material thermoelastisch-anomal verhält, war bereits aus älteren Untersuchungen bekannt [Schrifttum bei Wöhlisch (2)], jedoch lagen keinerlei quantitative Angaben über die thermische Ausdehnung vor. Im Gegensatz zum Kautschuk, der bekanntlich erst oberhalb eines bestimmten Dehnungsgrades thermoelastisch-anomal wird, besteht beim Nackenband die thermoelastische Anomalie schon im völlig ungedehnten Zustande. Das Längen-Temperaturdiagramm zeigt, daß sich ein longitudinaler Streifen bei der Erwärmung von 0° auf 20 °C um nicht weniger als 10 % seiner Ausgangslänge verkürzt. Bei derartigen Versuchen wurden für den l. th. AK.

$$\alpha = \frac{1}{L_0}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma$$

— hier bedeutet L_0 die Länge bei 0 °C, $\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma$ die Längenänderung pro Grad Temperaturerhöhung bei konstanter Spannung σ — Werte bis zu $5{,}5 \cdot 10^{-3}$ gefunden. Sie stellen meines Wissens neben den von v. Bjerkén an gedehnten ebenfalls thermoelastisch-anomalen hochelastischen Gelatinegallerten beobachteten α-Werten dem absoluten Betrage nach die bei weitem größten je gemessenen linearen Ausdehnungskoeffizienten vor, da sie mehrere Größenordnungen über denen der normalen Festkörper wie Metalle, Krystalle usw. liegen. Der l. th. AK. des elastischen Nackenbandes ist nach unseren Messungen Funktion des Dehnungsgrades in dem Sinne, daß sein absoluter Betrag mit steigender Dehnung absinkt, um schließlich bei einem bestimmten Dehnungsgrad von negativen zu positiven Werten umzuschlagen (vgl. Tab. I). Das Material ist oberhalb dieses Dehnungsgrades, des „Inversionspunktes", thermoelastisch-normal, weist somit eine endotherme anstatt einer

exothermen Dehnungswärme auf [Wöhlisch und Clamann, vgl. Wöhlisch(2)].

Tabelle I

Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient des elastischen Nackenbandes als Funktion des Dehnungsgrades

Dehnung in %	$\alpha = \frac{1}{L_0}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma$
11	$-5{,}61 \cdot 10^{-3}$
20	$-5{,}03 \cdot 10^{-3}$
37	$-3{,}99 \cdot 10^{-3}$
56	$-9{,}66 \cdot 10^{-4}$
64	$-2{,}35 \cdot 10^{-4}$
70	$+8{,}90 \cdot 10^{-4}$

Wie bekannt, wird der Kautschuk erst oberhalb eines bestimmten Dehnungsgrades thermoelastisch-anomal. Weniger bekannt ist, daß es beim Kautschuk noch einen zweiten Inversionspunkt gibt, der vollständig dem des elastischen Nackenbandes entspricht, da bei sehr hoher Dehnung der l. th. AK. des Kautschuks in der Dehnungsrichtung wieder positiv wird. Dies geht aus einer Untersuchung von Wiegand und Snyder hervor. Die Autoren haben die Funktion $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ d. h. die Temperaturabhängigkeit der elastischen Zugkraft K des Kautschuks bei konstanter Länge L, als Funktion des Dehnungsgrades bestimmt. Einem positiven Wert von $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ entspricht ein negativer von $\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma$. $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)$ wird bei einer Dehnung von etwa 680% negativ, somit $\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\sigma$ und damit auch α positiv [näheres bei Wöhlisch(2)].

Ebenso wie der Kautschuk und das elastische Nackenband verhält sich in elastischer und thermoelastischer Hinsicht auch die durch Erwärmung auf 60°C aus dem thermoelastisch-normalen Kollagen I in das hochelastische, thermoelastisch-anomale Kollagen II umgewandelte Sehne [Wöhlisch(2)]. Wir finden also die gleichen abnormen physikalischen Eigenschaften bei Körpern vollständig verschiedener chemischer Zusammensetzung: Der Kautschuk ist ein hochpolymerer ungesättigter Kohlenwasserstoff, Kollagen und Elastin sind Eiweißkörper.

Sogar einige anorganische Körper wie der elastische Schwefel und das Polyphosphornitril gehören in physikalischer Hinsicht zur Klasse der kautschukartig-elastischen Stoffe.

Die vollständige Analogie im Verhalten des Kautschuks und der anderen hochelastischen Körper weist meines Erachtens so eindeutig auf ihre innere Wesensverwandtschaft hin, daß jede Theorie der kautschukartigen Elastizität unzulänglich sein muß, die lediglich das Verhalten eines der kautschukartigen Körper zu deuten vermag, ohne auf die Analogiefälle anwendbar zu sein. Vor allem bei den Messungen der enormen thermischen Verkürzung des elastischen Gewebes und der sich analog verhaltenden Gebilde gewann ich den zwingenden Eindruck, daß wir es hier mit Erscheinungen zu tun haben, die grundsätzlich anders gedeutet werden müssen, als die elastischen und thermoelastischen Eigenschaften der gewöhnlichen Festkörper. Die elastischen Kräfte müssen bei den kautschukelastischen, thermoelastisch-anomalen Körpern wie bei den Gasen auf die thermische Kinetik der Moleküle und nicht auf interatomare Anziehungskräfte zurückgeführt werden. Die erstmals 1926 formulierte, damals völlig neuartige kinetische Theorie der kautschukartigen Elastizität [Wöhlisch (2, 3, 4)] sieht in der thermoelastischen Anomalie, deren Deutung den älteren Theorien nicht gelang, nicht einen mehr oder weniger interessanten Nebenbefund, sondern den eigentlichen Kernpunkt des gesamten elastischen Verhaltens der kautschukelastischen Körper*). Nach dieser Theorie, die mehrere Jahre älter ist, als der Begriff des in sich beweglichen Faden- oder Kettenmoleküls [Haller 1931], beruht der Widerstand der kautschukelastischen Festkörper gegen Dehnung nicht auf interatomaren Anziehungskräften, sondern darauf, daß äußerst leicht bewegliche, stäbchenförmige, ursprünglich etwa im Sinne Staudingers starr gedachte und in ihrer Längsrichtung zu Fasern miteinander verbundene Moleküle, Mizelle oder auch Krystallite infolge ihrer thermischen Schwingungen die Tendenz haben, aus einem von vornherein vorhandenen oder durch Dehnung erzielten

*) Hinsichtlich der Prioritätsfrage verweise ich auf Wöhlisch (5, 6).

geordneteren Zustande in einen weniger geordneten Zustand überzugehen. Diese Tendenz zur Desorientierung der Moleküle muß natürlich eine Verkürzung des Körpers in longitudinaler Richtung, d. h. in Richtung der Fasern oder der Dehnung, allgemeiner: in Richtung der Orientierung, anstreben. Denn die Desorientierung wird bewirken, daß im statistischen Mittel die aus den Stäbchenmolekülen gebildeten Fasern an den Verknüpfungsstellen der Moleküle stärker geknickt oder gefaltet erscheinen als vordem. Da durch Temperaturerhöhung die Desorientierung ansteigt, so wird es dabei zu einer Verkürzung des Gebildes in Richtung der Longitudinalachse unter Ausdehnung in Richtung der Transversalachse kommen, mit anderen Worten: das Gebilde wird einen negativen l. th. AK. in longitudinaler Richtung bei positivem l. th. AK. in transversaler Richtung aufweisen. Da die sich als elastische Kraft äußernde thermokinetische Verkürzungstendenz mit steigender Temperatur ansteigt, muß der Elastizitätsmodul, das Maß des elastischen Widerstandes, bei den mit kinetischer Elastizität begabten Körpern mit steigender Temperatur zunehmen, wie dies tatsächlich der Fall ist. Daß die nach dieser Auffassung bei den Dehnungen bzw. Wiederentspannungen der kautschukelastischen Körper sich abspielenden Streckungen bzw. Knickungen oder Faltungen der Molekülketten leicht sehr hohe elastische Längenänderungen zu deuten erlauben, leuchtet ohne weiteres ein.

Auch die zweite Seite der oben definierten thermoelastischen Anomalie der kautschukelastischen Körper, nämlich der exotherme Verlauf der Dehnung, der endotherme der Wiederentspannung, folgt zwangsläufig aus der kinetischen Auffassung der kautschukartigen Elastizität. Dehnung bewirkt ja Orientierung, d. h. Zunahme der Ordnung oder Abnahme der Zustandswahrscheinlichkeit. Nach Boltzmanns statistischer Deutung der Entropie S ist diese ein Maß der Wahrscheinlichkeit W, denn es gilt

$$S = k \cdot \ln W.$$

Dehnung führt also eine Entropieabnahme der kautschukelastischen Körper herbei, was mit einer Wärmeabgabe gleichbedeutend ist, da die Entropie nach Clausius' Definition zu

der reversibel ausgetauschten Wärmemenge Q_{rev} und der absoluten Temperatur in der Beziehung steht

$$S = \frac{Q_{rev}}{T}.$$

Die Annahme von Krystallisationserscheinungen ist nach der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität zur Deutung der thermoelastischen Anomalie, insbesondere der anomalen Wärmetönungen bei Dehnung und Entspannung der Körper nicht erforderlich. Wir können die exotherme Dehnungswärme im Falle der durch Krystallisation nicht komplizierten „idealen" Kautschukelastizität als eine reine „Orientierungswärme", die endotherme Entspannungswärme als eine „Desorientierungswärme" auffassen [Wöhlisch (2)].

Endlich sei noch auf eine weitere Folgerung hingewiesen, die sich bereits aus der ursprünglichen Fassung der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität mit Notwendigkeit ableiten läßt. Sind bei starker Dehnung des kautschukelastischen Körpers alle seine Molekülketten maximal orientiert, ist also eine völlige Parallelrichtung der Molekülachsen zur Dehnungsrichtung erreicht, so wird eine weitere Dehnung nur durch Überwindung intermolekularer Anziehungskräfte, also energetische Beanspruchung von Bindungen wie bei den gewöhnlichen Festkörpern möglich sein. Der elastische Widerstand wird dann stark ansteigen und es muß auch seine Temperaturabhängigkeit die der normalen Festkörper sein. Es wird also, mit andern Worten, oberhalb eines gewissen Dehnungsgrades die elastische Kraft mit steigender Temperatur abnehmen, oder, was dasselbe ist, es wird die Länge mit steigender Temperatur zunehmen: das Material wird also durch starke Dehnung schließlich thermoelastisch-normal werden. Der erste Nachweis der Existenz eines derartigen Inversionspunktes des thermoelastischen Verhaltens gelang am Nackenband 1928 [vgl. Wöhlisch (2)], also erst nach Aufstellung der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität.

Wie aus den vorstehenden Ausführungen ersichtlich, haben wir es im Falle der kautschukartigen Elastizität mit einer „thermokinetischen Elastizität" und nicht wie bei den normelastischen Festkörpern mit potentiell-energetischer Elastizität zu tun.

Die Bezeichnung „thermokinetische Elastizität" möchte ich hiermit für die kautschukartige Elastizität und „Normelastizität" für die gewöhnliche Elastizität der Festkörper in Vorschlag bringen. Die Entdeckung der thermokinetischen Elastizität erfordert die Prägung einer neuen Bezeichnung nunmehr auch für das früher als Elastität schlechthin bezeichnete Erscheinungsgebiet. Der Ausdruck „Elastizität" erhält somit den Charakter eines Oberbegriffes, dem Normelastizität und thermokinetische Elastizität unterzuordnen wären.

Die Erfahrung zeigt, daß für die meisten normelastischen Festkörper die rein elastische Deformierbarkeit die Grenze von etwa 1 % nicht übersteigt. Houwink hat vorgeschlagen, elastische Deformationen, die über diesen Betrag hinausgehen, als hochelastische zu bezeichnen und damit vielfach Anklang gefunden. Nach dieser Terminologie gehören also die kautschukelastischen Deformationen in das Gebiet der Hochelastizität. In der vorliegenden Arbeit habe ich jedoch — in ausdrücklichem Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen — davon Abstand genommen, die Begriffe der Hochelastizität und der Kautschukelastizität einfach miteinander zu identifizieren, wie dies heute vielfach geschieht. Es dürfte nämlich hochelastische Körper im Sinne Houwinks geben, denen die für die thermokinetische Kautschukelastizität kennzeichnende Eigenheit der thermoelastischen Anomalie fehlt. Ein solches Gebilde scheint nach Wöhlisch und Clamann z. B. der tote Skelettmuskel (im Gegensatz zum lebenden, siehe weiter unten) zu sein. Die Terminologie unseres Gebietes ist meines Wissens von diesem Gesichtspunkte aus noch niemals beleuchtet worden, da es noch an genügend experimentellen Unterlagen fehlt. In kurzer Zeit dürfte dies jedoch anders sein. Soviel ich die Sachlage übersehe, erscheint es mir richtig, den Ausdruck Hochelastizität im Sinne eines Oberbegriffes für jede durch starke elastische Deformierbarkeit ausgezeichnete Art von Elastizität zu verwenden. Ein Sonderfall auf diesem Gebiet wäre dann die thermokinetische kautschukartige Elastizität, ein anderer die thermoelastisch-normale, also potentiell-energetische Hochelastizität. Im Sinne dieses terminologischen Vorschlages wäre also jeder kautschukelastische Körper hochelastisch, aber nicht jeder hochelastische auch kautschukelastisch.

Die weitere Entwicklung der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität erfolgte in engstem Anschluß an den Ausbau unserer Vorstellungen über die Eigenschaften des Faden- oder Kettenmoleküls der Kolloide. Als grundlegend muß hier eine theoretische Untersuchung von W. Haller (1931)

genannt werden, in der, so viel ich sehe, erstmalig mit der Vorstellung des starren, stäbchenförmigen Makromoleküls, dem eine ganz bestimmte, zeitlich konstante Gestalt zugeschrieben werden konnte, gebrochen wurde. Nach Haller ist diese Vorstellung zwar in gewachsenen und stark gedehnten Gelen zutreffend, wo besondere orientierende Kräfte wirksam sind, nicht jedoch in einfachen Gelen oder Lösungen. Hier sei es aus verschiedenen Gründen wahrscheinlicher, „daß die Molekülfäden sich krümmen, aufwinden und auf diese Weise die verschiedensten Gestalten annehmen." Hierfür spricht nach Haller vor allem die Tatsache, daß die Valenzbindungen zwischen den einzelnen Kettengliedern frei drehbar sind, so daß Molekülteile, die durch einfache Bindungen miteinander zusammenhängen, um die Verbindungsachse rotieren können. Man müsse deshalb annehmen, „daß in einer Lösung von langen Kettenmolekülen sowohl gestreckte als auch gekrümmte und aufgerollte Molekülformen in gleichmäßiger Verteilung nebeneinander vorhanden sind. Jedes einzelne dieser Moleküle ändert seine Form — infolge der Wärmestöße — dauernd, wobei es schlängelnde, pulsierende Bewegungen ausführen muß. Diese Bewegungen sind nichts anderes als eine spezielle Form der Brownschen Bewegung." Außer der freien Drehbarkeit spricht jedoch nach Haller auch noch die Tatsache einer gewissen Biegsamkeit der interatomaren Bindungen dafür, daß fadenförmige Makromoleküle keine feste Form aufweisen. Durch die Wärmestöße werden die einzelnen Valenzen etwas verbogen, somit die Valenzwinkel geändert, wobei es zu gedämpften elastischen Schwingungen und schließlich, ähnlich wie durch die freie Drehbarkeit der Bindungen, zu einer Art von „vibrierender, schlängelnder Brownscher Bewegung" komme.

Wie wohl ohne weiteres einleuchtet, stellen die stark verformbaren Fadenmoleküle des Hallerschen Typus das denkbar geeignetste Material zum Aufbau eines Festkörpers mit hochelastischen Eigenschaften vor. Es war deshalb sehr naheliegend, den in der ursprünglichen Fassung der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität verwendeten Begriff thermokinetisch beweglicher Molekülketten aus starren Stäbchenmolekülen durch den der thermokinetisch in sich beweglichen Kettenmoleküle Hallers zu ersetzen. Tatsächlich wurden denn auch Vorschläge in diesem Sinne

sehr bald nach Hallers Arbeit gleichzeitig (1932) von Busse, von Karrer sowie von K. H. Meyer, v. Susich und Valkó, etwas später auch von Guth und Mark gemacht.

Die Richtigkeit der Grundvorstellungen der kinetischen Theorie wurde durch den von K. H. Meyer und Mitarb. erhobenen, von Hauk und Neumann bestätigten Befund sehr wahrscheinlich gemacht, daß unter gewissen Bedingungen die elastische Zugkraft des vulkanisierten Kautschuks bei konstanter Länge proportional der absoluten Temperatur zunimmt, wie dies auch für den Druck idealer Gase bei koustantem Volumen gilt.

Auf weitgehende Analogien im Verhalten der kautschukelastischen Körper und der Gase, die erst durch die kinetische Theorie verständlich werden, ist mehrfach hingewiesen worden. Als besonders originelle Leistung in dieser Hinsicht muß die Erfindung des Kautschukpendels durch Wiegand im Jahre 1925, also vor Aufstellung der kinetischen Theorie, angesehen werden. Das Kautschukpendel, von dem ein Exemplar im Deutschen Museum in München ausgestellt ist, stellt eine auf Grund eines umkehrbaren Carnotschen Kreisprozesses periodisch arbeitende Wärmekraftmaschine vor, bei der ein gedehntes Kautschukband die Stelle der bei den gewöhnlichen Wärmekraftmaschinen durch ihre Ausdehnung Arbeit leistenden Gase oder Dämpfe vertritt. Der von vornherein gedehnte Kautschuk nimmt zunächst bei höherer Temperatur T_1 eine ihm von einer elektrischen Heizvorrichtung (Heizsonne) zugeführte Wärmemenge Q auf. Er entspannt sich sodann unter Leistung äußerer Arbeit und wird in diesem Zustande auf eine tiefere Temperatur T_2 gebracht. Bei dieser wird er unter Zufuhr von Arbeit wieder ausgedehnt, wobei er Gough-Joulesche Wärme an die Umgebung abgibt. Schließlich bedarf es nur noch der Wiedererwärmung des gedehnten Kautschuks auf die Anfangstemperatur T_1, um den Kreisprozeß zu beschließen. Nach den Carnotschen Grundsätzen kann dann von der bei der höheren Temperatur aufgenommenen Wärmemenge Q günstigsten Falles der Bruchteil $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ in nutzbare Arbeit verwandelt werden. Die Arbeitsleistung des Kautschukpendels dient dazu, um eine mit verstellbaren Laufgewichten versehene, an einer horizontalen Schneide aufgehängte Eisenstange in pendelnde Bewegung zu versetzen.

Bei einer eingehenden Untersuchung über das Kautschukpendel bedienten sich Wiegand und Snyder (1934) ohne Kenntnis der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität einer thermodynamischen Beziehung, die in dem späteren Schrifttum über diese Theorie eine wichtige Rolle spielt. Es ist dies die Gleichung

$$K = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T + T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L, \tag{1}$$

die wir abgekürzt in der Form

$$K = a + b\,T$$

schreiben wollen. Hier bedeuten T die absolute Temperatur, K die elastische Zugkraft, U die innere Energie und L die Länge des eingespannten Materialstreifens. Die Zugkraft K setzt sich nach Gleichung (1) aus zwei Termen zusammen, von denen der erste $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ die Änderung der inneren Energie pro Zentimeter Dehnungszuwachs bei konstanter Temperatur, der zweite $b\,T = T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ die mit der absoluten Temperatur multiplizierte Änderung der Zugkraft pro Grad Temperaturerhöhung bedeuten. Der zweite Term steht in Beziehung zu der durch die Längenänderung hervorgerufenen Entropieänderung dS des Materials, denn es gilt

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T .$$

Gleichung (1) ermöglicht eine Berechnung der Größe

$$a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$$

aus leicht meßbaren Daten, der Temperatur T, der elastischen Kraft K und ihrer Veränderlichkeit mit der Temperatur.

Hinsichtlich des energetischen Verhaltens der Körper bei einer reversiblen Dehnung unterscheiden wir zweckmäßig drei Hauptfälle:

1. Es gilt $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0$. Die innere Energie ist also unabhängig vom Dehnungsgrad, in Analogie zur Unabhängigkeit der inneren Energie der idealen Gase vom Volum. Gleichung (1) geht dann über in die einfachere Form

$$K = T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = -\,T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T ,$$

d. h. die Kraft bzw. die von ihr geleistete Arbeit steht nur in Beziehung zur Entropieänderung dS bzw. zu der ihr gemäß der Beziehung

$$dQ_{\text{rev}} = T \cdot dS$$

entsprechenden reversibel ausgetauschten Wärmemenge dQ_{rev}, wie dies dem Verhalten der idealen Gase entspricht. Die elastische Kraft ist jetzt der absoluten Temperatur proportional. Nach einem zweckmäßigen Vorschlage von Mark kann man in diesem Falle von idealer kautschukartiger Elastizität sprechen.

2. Es gilt $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T > 0$. Da die innere Energie mit steigender Dehnung zunimmt, so kann die Kraft K nur teilweise kinetischer Natur sein, muß also zum anderen Teil auf interatomaren Anziehungskräften beruhen, und zwar um so mehr, je größer a im Vergleich zu bT ist.

Für den Grenzfall

$$b = \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = 0$$

nimmt die Gleichung (1) die Form

$$K = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T$$

an. In diesem Falle fehlt ein kinetischer Anteil der elastischen Zugkraft völlig.

3. Es gilt $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T < 0$, es nimmt also die innere Energie mit steigender Dehnung ab. Dies ist der Fall bei den durch Dehnung krystallisierenden Materialien, wenn die abgegebene Dehnungswärme, wie beim Kautschuk, größer ist als die bei der Dehnung aufgenommene Arbeit [L. Hock, vgl. Wöhlisch (2)].

Auf Grund des Verhaltens der inneren Energie bei der Dehnung unterscheiden Wiegand und Snyder drei verschiedene Regionen A, B und C der Dehnungskurve, worüber sich näheres bei Wöhlisch (2) findet.

Bei dem weiteren theoretischen Ausbau der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität ist besonders W. Kuhn (1—8) erfolgreich gewesen. Auch er nimmt für den Fall des Kautschuks einen Aufbau aus thermisch in sich beweglichen Fadenmolekülen im Sinne W. Hallers an. Im ungedehnten festen Kautschuk, also ohne Einwirkung äußerer Kräfte sich selbst überlassen, weist nach Kuhn das Fadenmolekül die sogenannte „statistische Knäuelgestalt" auf. Die Knäuelung der Fadenmoleküle hat man sich sehr locker vorzustellen. Das Volum eines derartigen statistischen Knäuels von der Kettengliederzahl $N = 10000$ soll etwa 100-mal größer sein, als das Volum, welches das gleiche Molekül bei Zusammenballung zur festen Substanz einnehmen würde. Die einzelnen Moleküle durchdringen einander nach Art der Fäden eines Filzes.

Ausgehend von dem Gedanken, daß im idealen, also nicht krystallisierenden Kautschuk die mechanische Spannung bzw. die von ihr geleistete Arbeit nur zur Entropie des Materials in Beziehung stehe, gelangte Kuhn zu wichtigen Aussagen über das Verhalten des Kautschuks. Es konnte rechnerisch die

statistische Wahrscheinlichkeit der Moleküle im gestreckten Zustande mit derjenigen im nicht gestreckten verglichen und so die Entropieänderung zur Dehnung in Beziehung gesetzt werden. Weiterhin ergab sich eine interessante Beziehung des Elastizitätsmoduls E zur Dichte ϱ und dem Molekulargewicht M. Diese lautet

$$E = 7\,R\,T\,\frac{\varrho}{M}, \tag{2}$$

wobei R die Gaskonstante bedeutet. Die Proportionalität zwischen dem Elastizitätsmodul E und der absoluten Temperatur T in dieser Formel ist nur ein spezieller Fall der bei ideal kautschukelastischen Systemen aufgefundenen Proportionalität zwischen der elastischen Spannung und der absoluten Temperatur, da ja der Elastizitätsmodul nichts anderes ist, als die elastische Spannung bei der Dehnung des Materials auf das Doppelte der Ausgangslänge. Kuhn konnte ferner den Nachweis erbringen, daß sich die Erscheinungen der kautschukartigen Elastizität nicht nur auf Grund der Annahme thermokinetisch in sich beweglicher Fadenmoleküle, sondern auch mittels des ursprünglich von Wöhlisch (3) vorgeschlagenen Mechanismus eines Desorientierungsbestrebens starrer länglicher Krystallite, Mizellen oder Moleküle deuten lassen. Die Rechnung ergibt in diesem Falle lediglich einen etwa 4-mal kleineren Wert für den Elastizitätsmodul nämlich

$$E = \frac{9}{5}\,R\,T\,\frac{\varrho}{M_k}, \tag{3}$$

wobei M_k das mittlere Molekulargewicht des einzelnen starren Teilchens bedeutet [Kuhn (3)].

Wie aus den beiden Beziehungen (2) und (3) hervorgeht, kann die durch sehr niedrige Werte des Elastizitätsmoduls gekennzeichnete kautschukartige Elastizität überhaupt nur bei Stoffen mit extrem hohem Molekulargewicht auftreten*). Da nun aber nur sehr wenige Stoffe hohen Molekular-

*) Schon 1929 hatten Versuche von Staudinger (2) und Machemer (4) an synthetischem Material einen derartigen Zusammenhang zwischen Elastizität und Molekulargröße ergeben; in der polymerhomologen Reihe der Polystyrole der Kautschuke, Hydrokautschuke und Polyisobutylene nehmen die kautschukelastischen Eigenschaften mit steigender Molekülgröße zu.

gewichts Kautschukelastizität aufweisen, muß diese Eigenschaft noch gewisse andere Bedingungen zur Voraussetzung haben. Auch hierüber hat Kuhn sehr ausführliche Angaben gemacht. Am Aufbau des Gefüges der kautschukelastischen Stoffe sollen nämlich zwei verschiedenartige Bindungsmechanismen beteiligt sein. Von diesen ist der eine so beschaffen, daß hinsichtlich kleiner Verschiebungen der Fadenmolekülteile (sogenannte „Mikro-Brownsche Bewegung", wie sie schon Haller angenommen hatte) völlige Bewegungsfreiheit herrscht wie in einer Flüssigkeit. Die Relaxationszeit dieser Bewegungen (Mikro-Relaxationszeit), die einem Ausgleich von Spannungen im Mikrogefüge entspricht, muß praktisch gleich Null sein. Diese Bedingung ist eine moderne Präzisierung der bereits in der ersten Formulierung der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität [Wöhlisch (3)] ausgesprochenen Auffassung, daß bei thermoelastisch - anomalen hochelastischen Systemen einschließlich des Kautschuks wegen der zu fordernden hohen Beweglichkeit der Moleküle die thermischen Schwingungen „in einem flüssigen Medium" erfolgen, obwohl beispielsweise der Kautschuk, makroskopisch betrachtet, keine Flüssigkeit enthält. Im Gegensatz zu diesem ersten Bindungsmechanismus ist nun nach Kuhn der zweite so beschaffen, daß „Makro-Brownsche Bewegungen", welche größere Formänderungen (Konstellationsänderungen) des ganzen Fadenmoleküls zur Folge haben würden, unterbunden sind. Die Makro-Relaxationszeit dieser Bewegungen muß unendlich groß sein. Hinsichtlich dieser Bewegungen verhält sich also der Kautschuk wie ein fester Körper. Kuhn bezeichnet daher den Kautschuk geradezu als „ein Mittelding zwischen einer Flüssigkeit und einem ideal festen Körper". Infolge Verfilzung mit seiner Umgebung darf das geknäuelte Einzelmolekül keine Möglichkeit haben, seine Konstellation, z. B. seine äußeren Abmessungen, von sich aus wesentlich zu verändern. Die Spannung im gedehnten Kautschuk bleibt nur so lange erhalten, wie die diese Spannung veranlassenden unwahrscheinlichen Konstellationen erhalten bleiben. Bei zu hoher Temperatur wird auch die Makro-Brownsche Bewegung frei und der Kautschuk beginnt zu fließen.

Während die Theorien von W. Kuhn und ebenso die von Guth und Mark [vgl. Wöhlisch (2)] von statistischen Entropiebetrachtungen

ausgehen, gab kürzlich H. F. Müller in einer wichtigen Arbeit über molekulare Ordnungszustände eine quantitative, rein kinetische Ableitung der Kautschukelastizität, deren Überlegungen weitgehend denjenigen entsprechen, die in der kinetischen Gastheorie zur Berechnung des Druckes idealer Gase führen.

Die neue Theorie stellt eine Ergänzung zu der thermodynamisch-statistischen Theorie W. Kuhns vor und führt auch hinsichtlich des Gough-Joule-Effektes zu dem gleichen Ergebnis. Müller weist darauf hin, daß dieser thermische Effekt denjenigen Vorgängen entspricht, die etwa bei adiabatischer Magnetisierung von Materie stattfinden. Geht der teilweise geordnete Zustand durch Entspannung in den ungeordneten über, so vermehrt sich gleichsam die Zahl der Freiheitsgrade, auf die sich die thermische Energie verteilen muß. Wird, wie bei adiabatischer Leitung des Vorganges, von außen keine Wärme zugeführt, so muß es zu einer Abkühlung kommen.

In zahlreichen Fällen wird das thermodynamische Verhalten kautschukelastischer Systeme durch die vor allem in höheren Dehnungsbereichen auftretenden krystallisationsartigen Erscheinungen kompliziert, die beim Kautschuk erstmalig von Hock (1924) angenommen und kurz darauf von Katz (1925) auf röntgenspektrographischem Wege nachgewiesen wurden. Die Krystallisation des Materials ist der Grund dafür, daß die zur Dehnung erforderliche Arbeit unter Umständen nur einen geringen Bruchteil — etwa 2% — der bei der Dehnung entstehenden Gough-Jouleschen Wärme ausmacht, so daß es bei der mit Krystallisation verbundenen Dehnung zu einer beträchtlichen Abnahme der inneren Energie des Materials kommt, wie zuerst Hock nachgewiesen hat. Es gilt also $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T < 0$, im Gegensatz zu Dehnung ideal kautschukelastischer Körper, bei denen $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0$ ist. Die Erscheinung der Kautschukkrystallisation war seinerzeit deshalb so überraschend, weil es für die Entstehung von Krystallen durch einseitigen Zug keinerlei Beispiel gab. Katz erörterte deshalb auch die Möglichkeit, daß es sich gar nicht um die Bildung neuer, sondern nur um die Orientierung bereits vorgebildeter Krystallite handle, hielt jedoch die erstere Deutung für wahrscheinlicher.

Auf Grund von Untersuchungen über die thermische Umwandlung des Faserkollagens, wobei dieses Material oberhalb einer Temperatur von etwa 58° C unter starker Ver-

kürzung in der Faserrichtung und unter Absorption von Wärme aus dem nativen krystallinischen Zustand (Kollagen I) in einen amorphen, glasigen, hochelastischen Zustand (Kollagen II) übergeht, kamen Wöhlisch (3) sowie Wöhlisch und du Mesnil de Rochemont (1926/27) zu der Auffassung, daß man es bei den Krystallisationserscheinungen in kautschukelastischen Systemen mit einer neuen Art von Gleichgewichten, den spannungsabhängigen Gleichgewichten, zu tun habe. Da die schmelzungsartige Umwandlung mit starker Verkürzung in der Faserrichtung einhergeht, war zu erwarten, daß Steigerung der Zugspannung in der Faserrichtung zu einer Verlagerung des Schmelzpunktes zu höheren Temperaturen führen müsse. Dies konnte tatsächlich festgestellt werden. Die Anwendung des II. Hauptsatzes führt in diesen Fällen zu einer modifizierten Form der Clausius-Clapeyronschen Gleichung. Diese lautet

$$Q = T(L_1 - L_2)\frac{d\sigma}{dT},$$

oder exakter

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_L = T\left(\frac{\partial L}{\partial Q}\right)_T,$$

wobei Q die Umwandlungswärme, $L_1 - L_2$ die Längenänderung, σ die Zugspannung (Kraft pro Querschnittseinheit) und T die absolute Temperatur des Schmelzpunktes bedeuten.

Das Verhalten des bei der Dehnung krystallisierenden Kautschuks wurde von Wöhlisch als ein Analogiefall zu dem des Faserkollagens erkannt und die Vermutung geäußert, daß man es auch beim Kautschuk mit einem von Temperatur, allgemeinem Druck und Längsspannung abhängigen Gleichgewicht zweier Modifikationen zu tun habe. Diese Voraussage wurde 1930 durch v. Susich bestätigt, der auf röntgenspektrographischem Wege zeigen konnte, daß der Schmelzpunkt der Krystallite des Kautschuks in der gleichen Weise von der Zugspannung abhängig ist, wie dies erstmalig beim Faserkollagen gefunden wurde. Die Erscheinung wurde dann am Kautschuk besonders eingehend von Thiessen und Wittstadt untersucht. Nach K. H. Meyer (2) läßt sich die Erhöhung des Schmelzpunktes durch Zugspannung auch bei der Guttapercha nachweisen. Näheres zur Frage der

Kautschukkrystallisation siehe bei Wittstadt(1, 2), der betont, daß man es beim Kautschuk sicher mit einer echten Krystallisation zu tun habe. Dies gehe außer aus dem Röntgendiagramm und der Krystallisationswärme auch aus dem Verlauf der spezifischen Wärme, ferner aus der Zunahme der Dichte, der Härte und der Lichtabsorption hervor.

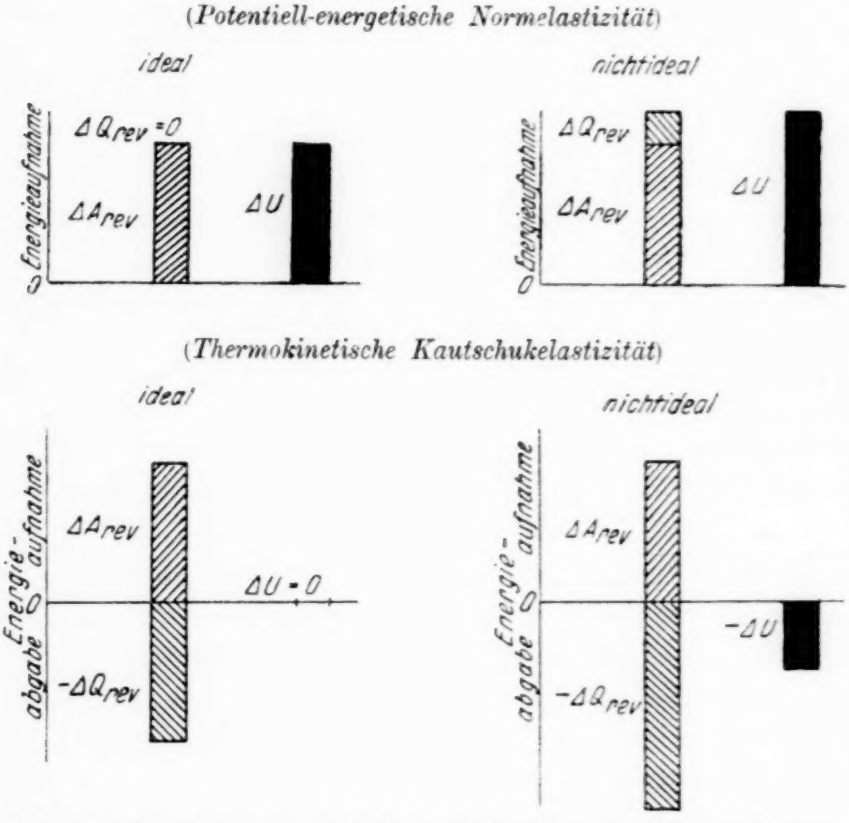


Abb. 1. Energieaustausch bei der isotherm-reversiblen Dehnung normelastischer und kautschukelastischer Festkörper

ΔQ_{rev} = ausgetauschte Wärme, ΔA_{rev} = ausgetauschte Arbeit, ΔU = Änderung der inneren Energie

In Abb. 1 habe ich schematisch das energetische Verhalten normelastischer und kautschukelastischer Festkörper bei isotherm reversibler Dehnung für die Fälle „idealen" und „nichtidealen" Verhaltens dargestellt.

1. Der ideal normelastische Festkörper besitzt sozusagen überhaupt keine Beziehungen zur thermischen Energie; seine thermische Ausdehnung ist gleich Null, ebenso der thermoelastische Effekt ($\Delta Q_{rev} = 0$). Die Änderung der inneren Energie ΔU ist daher der als potentielle Energie

(freie Energie im Sinne von Helmholtz) gespeicherten Arbeit ΔA_{rev} genau gleich.

2. Der nichtideal normelastische Festkörper besitzt Beziehungen zur thermischen Energie, er dehnt sich bei Erwärmung aus und nimmt demzufolge bei isotherm-reversibler Dehnung außer der freien Energie ΔA_{rev} noch die „gebundene Energie" ΔQ_{rev} auf, die bei Wiederentspannung nicht in Arbeit verwandelt werden kann. Der Anteil dieser Größe ist in dem Schema der Deutlichkeit halber übertrieben.

3. Der ideal thermokinetisch-kautschukelastische Festkörper bildet den genauen Gegensatz zum ideal normelastischen Festkörper. Er gibt bei der Dehnung eine der aufgenommenen Arbeit ΔA_{rev} genau gleiche Wärmemenge $-\Delta Q$ ab, so daß seine innere Energie sich nicht ändert ($\Delta U = 0$).

4. Der nichtideal thermokinetisch-kautschukelastische Festkörper erfährt eine Abnahme der inneren Energie, da die bei der Dehnung abgegebene Wärme um den Betrag der Krystallisationswärme größer ist als die aufgenommene Arbeit.

Da die zur Kennzeichnung des thermodynamischen Verhaltens der Festkörper wichtige, aus Gleichung (1) zu berechnende Größe $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$, ihrer physikalischen Dimension nach eine Kraft, in ihrem absoluten Betrage natürlich von den räumlichen Dimensionen des untersuchten Materialstückes abhängt, so kann man aus ihrem Zahlenwert nicht auf den Grad der Abweichung des Materials vom Falle der idealen thermokinetischen Kautschukelastizität schließen. Zu diesem Zweck benötigt man eine reduzierte, von den Materialdimensionen unabhängige thermodynamische Größe. Als solche erweist sich nach Wöhlisch (7) der lineare thermische Spannungskoeffizient (kurz l. th. SK.)

$$\beta = \frac{1}{K}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L,$$

d. h. die in Bruchteilen der Kraft K ausgedrückte Kraftänderung pro Grad Temperaturerhöhung bei konstanter Länge L. Dieser Koeffizient steht zu der Größe $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ in der Beziehung

$$\beta = \frac{1}{K}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = \frac{1}{T}\left[1 - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T}{K}\right]$$

und nimmt für die in dem Schema der Abb. 1 dargestellten vier Fälle charakteristische Werte an, wie aus Tab. II [vgl. Wöhlisch (8)] zu ersehen ist.

Tabelle II

Potentiell-energetische Normelastizität		Thermokinetische Kautschukelastizität	
ideal	nichtideal	ideal	nichtideal
$\beta = 0$	$\beta < 0$	$\beta = \frac{1}{T}$	$\beta > \frac{1}{T}$

Was die biologische Bedeutung der kautschukelastischen Erscheinungen betrifft, so ist hier in erster Linie die Frage nach dem Wesen der Ruheelastizität des Skelett- und Herzmuskels, nächstdem die nach dem Mechanismus der aktiven Kraft- und Längenänderungen des Muskels bei der Kontraktion zu nennen [vgl. Wöhlisch (1)].

Daß der Muskel zu den kautschukelastischen Körpern im Sinne der eingangs gegebenen Definition gehört, kann heute wohl als sicher angesehen werden. Hierfür sprechen folgende Befunde:

1. Der Muskel weist eine starke reversible Dehnbarkeit auf. Es sind z. B. schon von Triepel Dehnungen von fast 200% der Ausgangslänge beobachtet worden.

2. Der Elastizitätsmodul des Muskels ist außerordentlich klein. Wöhlisch und Clamann (1) fanden z. B. für den M. sartorius des Frosches Werte von 0,001 bis 0,005 kg/mm², also wesentlich niedrigere Werte als für Kautschuk (0,05 kg/mm²).

3. Der Muskel verhält sich thermoelastisch anomal. Die Klärung dieser Frage hat besondere Schwierigkeiten bereitet. Es steht heute fest, daß der l. th. AK. des Skelettmuskels ebenso wie der des elastischen Gewebes schon im ungedehnten Zustande negativ ist, um bei einem Dehnungsgrad von etwa 35% der Ruhelänge zu positiven Werten umzuschlagen [Wöhlisch und Clamann (2), Renk und Wöhlisch].

Die thermoelektrische Messung der thermoelastischen Wärmetönungen bestätigte im wesentlichen die bei Messung der thermischen Ausdehnung erhaltenen Ergebnisse (Feng). Weiterer Klärung bedürfen jedoch noch einige quantitative Fragen, vor allem die, ob ein wesentlicher Anteil der gesamten Elastizität des Muskels thermokinetischer Natur ist oder nur ein kleiner Bruchteil, ferner ob es sich beim Muskel um ideale oder um nichtideale Hochelastizität handelt. K. H. Meyer und Picken hatten sich auf Grund von graphisch ausgewerteten Messungen der Temperaturabhängigkeit der Muskelkraft für einen wesentlichen Anteil nichtidealer Hochelastizität ausgesprochen. Eigene, noch nicht ganz abgeschlossene Messungen führten bei rechnerischer Auswertung zu dem gleichen Ergebnis. Wie oben erwähnt, kann zur Entscheidung dieser Frage der Wert des linearen thermischen Spannungskoeffizienten β im Vergleich mit dem reziproken Wert der absoluten Versuchstemperatur herangezogen werden. Ich habe diesen sowohl nach Daten von Meyer und Picken, wie auch nach Messungen meines Mitarbeiters Grüning berechnet. In beiden Fällen ist der β-Wert wesentlich größer als der Wert von $1/T$, was nach den Ausführungen auf S. 238 für nichtideale Hochelastizität spricht. Die Messungen bedürfen der Erweiterung sowie der Ergänzung durch erneute Prüfung der thermoelastischen Effekte.

Was die Frage nach dem Wesen der bei der aktiven Kontraktion des Muskels entwickelten Kräfte betrifft, so liegt hier die Vermutung nahe, daß auch diese thermokinetischer Natur sind. Was hierfür spricht, ist vor allem der Umstand, daß der kontrahierte Muskel das für die Hochelastizität so wichtige Kennzeichen der hohen und leichten Dehnbarkeit noch viel ausgesprochener zeigt als der ruhende Muskel. Leider ist über das thermoelastische Verhalten des kontrahierten Muskels bisher nichts Sicheres bekannt, so daß eine Entscheidung der hier aufgeworfenen Frage einstweilen nicht möglich ist. Über den gegenwärtigen Stand des Problems unterrichtet eine zusammenfassende Darstellung des Verfassers [Wöhlisch (1)]. Vielleicht ist hier durch Analogieschlüsse auf Grund der von Astbury nachgewiesenen weitgehenden Übereinstimmung der Röntgendiagramme des überkontrahierten Keratins und des kontrahierten Muskels [näheres bei Wöhlisch (8)] noch weiterzukommen. Nach neueren Untersuchungen von Elöd, Nowotny und Zahn sprechen bei der Wolle hohe reversible Dehnbarkeit und niedriger Elastizitätsmodul für echte thermokinetische Kautschukelastizität. Die Frage nach dem Bestehen thermoelastischer Anomalie ist bei Wolle noch nicht geprüft, doch dürfte nach Elöd und Mitarbeitern die in der Literatur

oft erwähnte Kontraktion der Wolle bei Heißwasserbehandlung auf einem negativen l. th. AK. beruhen. Roßhaar weist nach vorläufigen Messungen der Autoren einen negativen l. th. AK. auf, weshalb sie es naheliegend finden, auch das elastische Verhalten der Wolle im Sinne der statistisch-kinetischen Theorie der Hochelastizität zu deuten.

Schrifttum

W. T. Busse, J. physic. Chem. **34**, 2870 (1932).

E. Elöd, H. Nowotny u. H. Zahn (1): Kolloid-Z. **93**, 50 (1940). — 2): Meliand Textilber. Heidelberg **1941**. S. 617.

T. P. Feng, J. Physiology **74**, 455 (1932).

H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).

E. Guth u. H. Mark, Mh. Chem. **65**, 93 (1934).

W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).

V. Hauk u. W. Neumann, Mh. Chem. **72**, 22 (1938).

L. Hock, „Physik des Kautschuks" in Memmlers Hdb. d. Kautschukwiss. Leipzig 1930.

R. Houwink (1): Trans. Faraday Soc. **32**, 122 (1936). — (2): Kolloid-Z. **77**, 183 (1936).

E. Karrer, Physic. Rev. **39**, 857 (1932).

I. R. Katz, Naturwiss. **13**, 410 (1925).

W. Kuhn (1): Angew. Chem. **49**, 858 (1936). — (2): ebenda **51**, 640, (1938). — (3): ebenda **52**, 289 (1939). — (4): Kolloid-Z. **76**, 258 (1936). — (5): ebenda **87**, 3 (1939). — (6): Naturwiss. **24**, 346 (1936). — (7): Z. phys. Chem. (B) **42**, 1 (1939). — (8): Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 206 (1939).

E. Mack jr., J. amer. chem. Soc. **56**, 2757 (1934).

K. H. Meyer (1): Biochem. Z. **214**, 253 (1929). — (2): Naturwiss. **26**, 199 (1938).

K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organ. Naturstoffe. Leipzig 1930.

K. H. Meyer, G. v. Susich u. E. Valkó, Kolloid-Z. **59**, 208 (1932).

K. H. Meyer u. L. R. Picken, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B. **124**, 29 (1937).

F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138, 308 (1941).

F. Renk u. E. Wöhlisch, Pflügers Arch. **243**, 110 (1939).

H. Staudinger (1): Die hochmolekularen organ. Verbindungen, Kautschuk u. Zellulose. Berlin 1932. — (2): Helv. chim. Acta **13**, 1331 (1930). — (3): Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 928 (1930). — (4): H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2922 (1929).

G. v. Susich, Naturwiss. **18**, 915 (1930).

P. A. Thiessen u. W. Wittstadt (1): Z. physik. Chem. (B) **29**, 359 (1935). — (2): ebenda **41**, 33 (1938).

W. B. Wiegand u. J. W. Snyder, Trans. Instn. Rubber Ind. **10**, 234 (1934).

W. Wittstadt (1): Z. Elektrochem. **45**, 214 (1939). — (2): Kautschuk **15**, 1 (1939).

E. Wöhlisch (1): Naturwiss. **28**, 305 (1940). — (2): Kolloid-Z. **89**, 239 (1939). — (3): Verhandl. physik. med. Ges. Würzburg N. F. **51**, 53 (1926). — (4): Erg. Physiol. **34**, 406 (1932). — (5): Z. physikal. Chem. (A) **184**, 416 (1939). — (6): Helv. Chim. Acta **22**, 1358 (1939). — (7): Kolloid-Z. **95**, 296 (1941). — (8): ebenda **96**, 261 (1941).

E. Wöhlisch u. H.-G. Clamann (1): Pflügers Arch. **237**, 590 (1936). — (2): Z. Biol. **91**, 399 (1931).

E. Wöhlisch u. R. du Mesnil de Rochemont, Z. Biol. **85**, 406 (1927).

Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg/Br.

Über eine vereinfachte Darstellung von Rubren

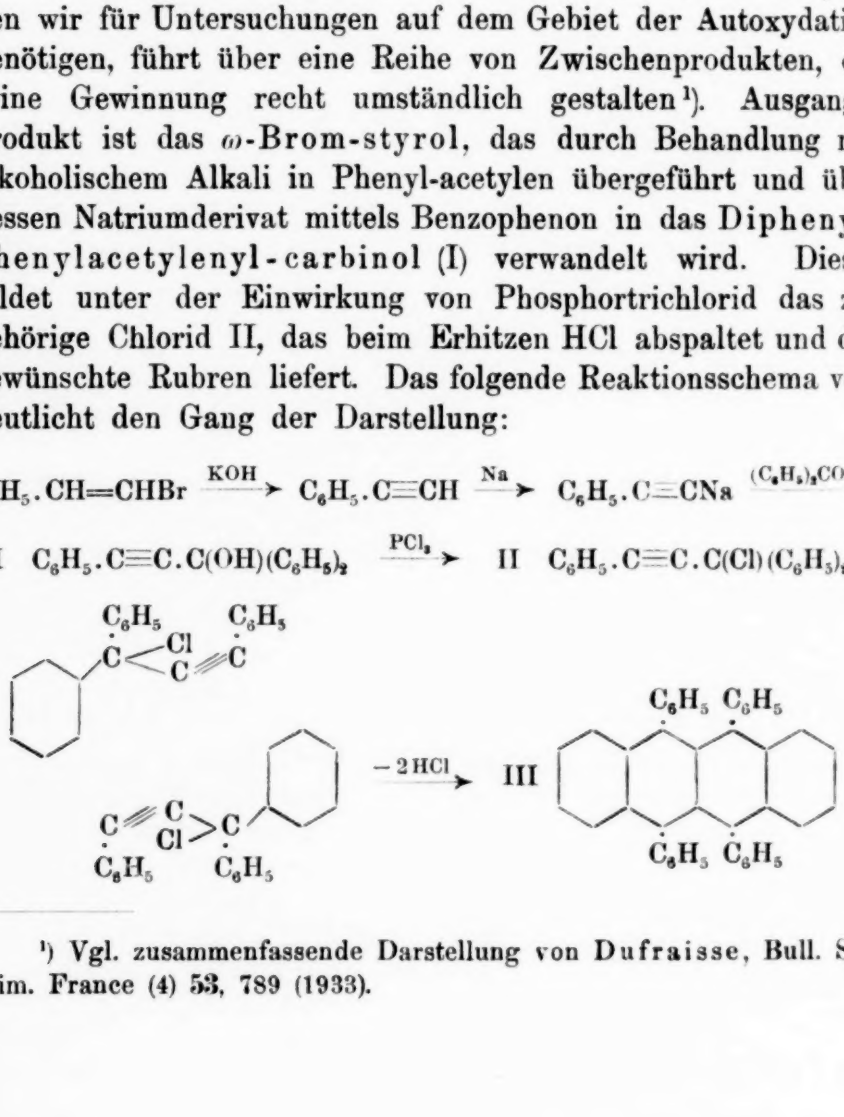
Von **Georg Wittig** und **Dieter Waldi**

(Eingegangen am 27. April 1942)

Der Weg zu dem roten Kohlenwasserstoff Rubren (III), den wir für Untersuchungen auf dem Gebiet der Autoxydation benötigen, führt über eine Reihe von Zwischenprodukten, die seine Gewinnung recht umständlich gestalten[1]). Ausgangsprodukt ist das ω-Brom-styrol, das durch Behandlung mit alkoholischem Alkali in Phenyl-acetylen übergeführt und über dessen Natriumderivat mittels Benzophenon in das Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol (I) verwandelt wird. Dieses bildet unter der Einwirkung von Phosphortrichlorid das zugehörige Chlorid II, das beim Erhitzen HCl abspaltet und das gewünschte Rubren liefert. Das folgende Reaktionsschema verdeutlicht den Gang der Darstellung:

$$C_6H_5.CH{=}CHBr \xrightarrow{KOH} C_6H_5.C{\equiv}CH \xrightarrow{Na} C_6H_5.C{\equiv}CNa \xrightarrow{(C_6H_5)_2CO}$$

$$\text{I}\ C_6H_5.C{\equiv}C.C(OH)(C_6H_5)_2 \xrightarrow{PCl_3} \text{II}\ C_6H_5.C{\equiv}C.C(Cl)(C_6H_5)_2;$$



[1]) Vgl. zusammenfassende Darstellung von Dufraisse, Bull. Soc. chim. France (4) **53**, 789 (1933).

Die zum Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol hinführenden Reaktionsstufen lassen sich zu einer Operation zusammenfassen, wenn man, wie Wittig und Witt[2]) bereits mitgeteilt haben, das Bromstyrol mit Phenyl-lithium umsetzt. Hierbei entsteht sofort das Lithium-derivat des Phenyl-acetylens, das im gleichen Reaktionsgefäß mit Benzophenon das Carbinol I in einer Ausbeute von 95% (bezogen auf das angewandte Bromstyrol) liefert.

Um bei der Überführung des Carbinols in sein Chlorid II mittels Phosphortrichlorid die verlustreiche Abtrennung von der phosphorigen Säure und die Reinigung des Chlorids zu umgehen, wurde das Carbinol mit Thionylchlorid behandelt und im Vakuum vom Überschuß des Reagenses befreit. Das erstarrende Chlorid konnte nun im gleichen Kolben nach dem von Dufraisse[1]) beschriebenen Verfahren beim Erhitzen in Gegenwart von wenig Chinolin zum Rubren kondensiert werden. Die Ausbeute an Rubren beträgt nach dem Umkrystallisieren 20—25% d. Th.

Beschreibung der Versuche

Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol (I)

Zu einer Lösung von 0,05 Mol (9,1 g) ω-Brom-styrol vom Sdp_{12}. 98—99° (Heyl & Co.) in 35 ccm abs. Äther, die sich in dem von Wittig modifizierten Schlenkrohr[3]) befand, ließ man unter Stickstoff 0,1 Mol Phenyl-lithium in 65 ccm Äther zutropfen, wobei sich das Reaktionsgemisch stark erwärmte. Nach dem Erkalten wurde — ebenfalls unter Stickstoff — eine Lösung von 0,05 Mol (9,1 g) Benzophenon in 30 ccm abs. Äther hinzugefügt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 1 Stunde goß man das Reaktionsgut in Wasser, hob die ätherische Schicht ab und verjagte das Lösungsmittel. Das entstandene Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol + Ligroin bei 81—82° und ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute 13,5 g = 95% d. Th.

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1489 (1941).
[3]) Z. angew. Chem. **53**, 243 (1940).

Rubren (III)

Zu 7 g frisch destilliertem Thionylchlorid[4]) gab man unter Kühlung auf etwa -10° portionsweise und unter Umschütteln 8 g Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol, das sich unter Gasentwicklung auflöst. Die grünlich gefärbte Lösung wurde nach 1-stündigem Stehen vom überschüssigen Thionylchlorid im Vakuum befreit, wobei das entstandene Chlorid mitunter erstarrt. Dieses wurde ohne weitere Reinigung im gleichen Kolben nach Zugabe einer Spur (2%) Chinolin[5]) 2 Stunden im Vakuum auf 120° erhitzt.

Zur Reinigung des gebildeten Rubrens wurde das dunkelrote Reaktionsgut erst mit Äther und dann mit siedendem Aceton wiederholt ausgezogen. Der Rückstand (2,8 g) lieferte nach dem Umlösen aus Benzol 1,7 g reines Rubren vom Schmp. 332°. Ausbeute 23% d. Th.

---

[4]) Koblitz u. Wittmeyer [Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1806 (1936)] verwenden erstmalig Thionylchlorid zur Umwandlung des Triphenylpropargylalkohols in sein Chlorid — allerdings unter anderen als den hier angeführten Bedingungen.

[5]) Nach Dufraisse (a. a. O.) ist die Zugabe von wenig Chinolin erforderlich, um die Bildung eines vom Rubren schwer abtrennbaren farblosen Kondensationsproduktes zu vermeiden.

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Kolloidik und makromolekulare Chemie

301. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1])

Von **H. Staudinger**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. April 1942)

In einer Besprechung der „Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe" herausgegeben von W. Röhrs, H. Staudinger und R. Vieweg[2]) unterzieht Wo. Ostwald vor allem meinen Beitrag einer sehr temperamentvollen Kritik. Er hält mir u. a. dabei vor, daß ich die Nomenklatur der organischen Kolloide mehrmals gewechselt habe und einen „Mißbrauch" des Wortes „Eukolloid" treibe, wie aus seinen folgenden Ausführungen hervorgeht[3]):

„Gleichfalls erforderlich ist freilich auch der Hinweis, daß von H. Staudinger in späteren Arbeiten dem Wort „Eukolloid" eine andere, viel speziellere Bedeutung unterstellt wurde, und zwar erst dann, als der Unterzeichnete seine Priorität in dieser Angelegenheit anmeldete. Wiederholte Bitten um Einstellung dieses Mißbrauches und Rückerstattung des ihm entliehenen Begriffes (vgl. Kolloid-Z. 67, 330 (1934); 88, 369 (1939) usw.) sind bisher leider erfolglos geblieben. Selbstverständlich handelt es sich hierbei nicht nur um das Wort „Eukolloid", sondern um die mit ihm gekennzeichneten Gedanken".

Da es sich nicht lediglich um eine Nomenklaturfrage, sondern um grundlegende Anschauungen über den Bau von heute technisch und wissenschaftlich bedeutungsvollen makromolekularen Stoffen handelt, so sind nachstehende Ausführungen

---

[1]) 300. Mitteilung: Chemiker-Ztg., im Druck.
[2]) Verlag Lehmann, München 1939.
[3]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **90**, 370 (1940).

zur Klarstellung notwendig[1]). Es handelt sich nämlich im Grunde um die Entscheidung, ob die Bearbeitung der makromolekularen Stoffe, wie des Kautschuks, der Cellulose, der Kunststoffe und der Proteine[2]) nach den Gesichtspunkten der Kolloidik oder nach den Methoden der organischen Chemie zu einer erfolgreichen Konstitutionsaufklärung führt.

1. Kolloidik von Micellkolloiden

Bekanntlich zeigt eine Gruppe von organischen Substanzen, und zwar diejenigen Stoffe, die man als hochmolekular bezeichnet hat, ein sehr auffallendes Verhalten. Sie lösen sich unter starken Quellungserscheinungen zu hochviscosen kolloiden Lösungen und unterscheiden sich dadurch charakteristisch von den niedermolekularen Verbindungen. In der klassischen Zeit der organischen Chemie brachte man vielfach diese besonderen Erscheinungen bei Polysacchariden, bei den Proteinen und bei dem Kautschuk mit der besonderen Größe ihrer Moleküle in Zusammenhang[3]).

Um das kolloide Verhalten dieser Lösungen zu erklären, schien auf Grund weiterer Beobachtungen nicht die organische Strukturchemie zuständig zu sein, sondern die Kolloidik; denn man machte die Erfahrung, daß auch ausgesprochen niedermolekulare Stoffe bekannten Baues, wie die Seifen und Farbstoffe, in bestimmten Lösungsmitteln ebenfalls kolloide Lösungen liefern, während sie in anderen Lösungsmitteln normale Lösungen ergeben. So schien es nicht besonders auffallend zu sein, daß auch hochmolekulare Substanzen kolloide Lösungen liefern können; denn der kolloide Zustand schien, entsprechend der damaligen Auffassung, nur ein bestimmter Verteilungszustand der Materie zu sein. C. Harries hat z. B. der wichtigen Frage der kolloiden

[1]) Vgl. auch meine früheren Bemerkungen zu den Ausführungen von Wo. Ostwald, J. prakt. Chem. [2] **156**, 14, Anm. 2 (1940); vgl. auch Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg, II. Auflage 1941, S. 128, Anm. 2.

[2]) Vgl. dazu eine ähnliche Diskussion zwischen S. P. Sörensen, Kolloid-Z. **49**, 16 (1929), der den chemischen Standpunkt vertritt, und Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 188 (1929), als dem Verfechter der Kolloidik.

[3]) O. Meyer u. P. Jakobsen, Lehrbuch der organischen Chemie, I. Bd., II. Teil, S. 1024, Berlin, Leipzig 1923.

Löslichkeit des Kautschuks in seinem Buche nur folgende kurze Bemerkung gewidmet[1]).

„Alle diese Beobachtungen weisen auf besondere, dem kolloidalen Kautschuk innewohnenden Kräfte hin, denen wir bei den Krystalloiden nicht begegnen, ich möchte sie „Kolloid-Nebenvalenzen" nennen. Sie haben vielleicht ihre Ursache in der Anhäufung der vielen Doppelbindungen innerhalb des großen Moleküls."

Die Vorstellung, daß die kolloide Löslichkeit der hochmolekularen Stoffe nicht etwa durch die besondere Größe der Moleküle bedingt ist, sondern daß sie nur einen speziellen micellaren Lösungszustand darstellt, wurde von 1921 an vor allem durch die Arbeiten von P. Karrer[2]), K. Hess[3]), M. Bergmann[4]) und R. Pummerer[5]) vertreten. Das Bemühen der Chemie ging bei dieser Auffassung dahin, die Größe der Moleküle, die die Micellen aufbauen, zu bestimmen. Man war also bestrebt, ähnlich wie bei den Seifen, ein Lösungsmittel zu finden, das die Micellen derart solvatisiert, daß schließlich eine molekulare Lösung erfolgt. Diese Bemühungen schienen von Erfolg gekrönt zu sein; denn bekanntlich glaubten K. Hess[3]) und M. Bergmann[4]) durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen von Cellulose- und Stärkeacetaten den Beweis führen zu können, daß diese Polysaccharide nichts anderes als Glucoseanhydride seien, so daß in ihren kolloiden Lösungen aus diesen kleinen Molekülen gebildete Micellen vorliegen.

Zu der gleichen Zeit glückte ferner R. Pummerer scheinbar der Beweis, daß Kautschuk und vor allem Hydrokautschuk[6]) ein 8-fach polymeres Isopren darstellt[7]). Diese Anschauungen erfuhren eine weitere Bestätigung durch eine, wie sich später

[1]) Vgl. C. Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, Verlag Springer 1919, S. 17; er weist weiter auf S. 48 daraufhin, daß die Herstellung eines Hydrokautschuks zur Lösung dieses Problems beitragen könne.

[2]) P. Karrer, Polymere Kohlehydrate, Leipzig 1925.

[3]) K. Hess, Chemie der Cellulose, Akad. Verlagsbuchhandlung 1928.

[4]) M. Bergmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2973 (1926).

[5]) R. Pummerer u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2167 (1927); R. Pummerer, Kautschuk 1927, S. 233.

[6]) R. Pummerer u. A. Koch, Liebigs Ann. Chem. 438, 294 (1924).

[7]) R. Pummerer und W. Gündel, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1593 (1928).

herausstellte, falsche Deutung der Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen[1]). Vor allem wurden von Kolloidikern derartige Vorstellungen über einen micellaren Bau der Hochmolekularen geteilt[2]), da sich zwischen den micellaren Lösungen der Seifen und den Lösungen der hochmolekularen Stoffe, wie der Cellulose, des Kautschuks und der Proteine, sehr viele Analogien ergaben. Beide, nach späteren Untersuchungen ganz verschieden gebaute Stoffe, lösen sich nämlich unter Quellungserscheinungen zu hochviscosen Lösungen, die dem Hagen Poiseuilleschen Gesetz nicht gehorchen[3]).

Nachdem 1926 der makromolekulare Bau an einer Reihe von synthetischen Produkten nach den Methoden der organischen Chemie bewiesen war[4]), modifizierten bekanntlich 1928 Meyer und Mark[5]) die ältere Micellartheorie dahin, daß sie als Bausteine der Micellen nicht kleine Moleküle, sondern längere Hauptvalenzketten annahmen[6]).

---

[1]) H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2982 (1926).

[2]) Mc. Bain, J. physic. Chem. **30**, 239 (1926); Nature (London) **135**, 1033 (1935); Ind. Eng. Chem. **28**, 470 (1936).

[3]) Vgl. F. Kirchhoff, Kolloid-Z. **15**, 36 (1914); R. W. Hess, Kolloid-Z. **27**, 153 (1920).

[4]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926).

[5]) K. H. Meyer, Z. angew. Chem. **41**, 935 (1928); Biochem. **208**, 1 (1929); H. Mark, Naturwiss. **16**, 892 (1928); K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 593, 1939 (1928).

[6]) Für den Fernstehenden wird dieses Gebiet heute dadurch unübersichtlich, daß Meyer und Mark, die 1928 und 1929 einen micellaren, also seifenähnlichen Bau dieser Kolloide gefordert haben, neuerdings sich den Ergebnissen der makromolekularen Forschung anschließen; sie nehmen also jetzt an, daß die Kolloidteilchen in den Lösungen der makromolekularen Stoffe die Makromoleküle selbst sind (vgl. K. H. Meyer u. H. Mark, Hochpolymere Chemie I. u. II. Bd., 1940, Akad. Verlagsgesellschaft), allerdings ohne diesen tiefgreifenden Stellungswechsel zu begründen, worauf ich in einer Besprechung dieses Buches aufmerksam gemacht habe. [Vgl. H. Staudinger, Z. Kristallogr. (A) **103**, 362 (1941); vgl. auch E. Husemann, Cellulosechem. **19**, 92 (1941).] Wie unübersichtlich dieses Gebiet heute geworden ist, ersieht man daraus, daß in einer Reihe von Besprechungen des Buches von Meyer der Hinweis auf diesen wichtigen Stellungswechsel der Autoren vollkommen fehlt. [Vgl. z. B. die Besprechung von Frl. D. Krüger in der Z. angew. Chem. **55**, 67 (1942).]

Wenn diese Auffassungen richtig gewesen wären, wenn also die Kolloidteilchen in Lösungen der hochmolekularen Stoffe ähnlich wie die in Seifenlösungen einen micellaren Bau besitzen würden, so wären die Untersuchungen der Kolloidphänomene ihrer Lösungen eine Angelegenheit der Kolloidik gewesen, da ja die kolloide Verteilung nur einen bestimmten Dispersitätszustand dieser Stoffe dargestellt hätte. In dieser Hinsicht ist die ältere Micellarlehre von Karrer und Hess von der neueren von Meyer und Mark im Grunde nicht verschieden; denn z. B. Quellung, Faserbildungsvermögen, die Viscositätsphänomene sind nach beiden Ansichten durch den micellaren Aufbau bestimmt. Messungen des osmotischen Druckes und der Diffusion geben nach der Micellarlehre nur Aufschluß über die Größe der Micellen[1]), nicht aber über die der sie aufbauenden Moleküle.

Die organische Chemie hätte dann, falls dieses Bauprinzip für die Hochmolekularen zutreffend gewesen wäre, nur die Frage nach der Größe und der Konstitution der die Micellen aufbauenden Moleküle zu erledigen gehabt und hätte weiter eine Erklärung dafür finden müssen, warum die einen Stoffe sich niedermolekular lösen, während andere, ähnlich gebaute Stoffe, kolloide Lösungen liefern. Meyer und Mark glaubten eine solche Erklärung in den Micellarkräften zwischen den Hauptvalenzketten gefunden zu haben, die die Beständigkeit der Micellen verursachen. Dadurch trat die Parallele zwischen den micellar gebauten Seifen und den hochmolekularen Stoffen besonders eindrucksvoll zutage[2]). Gerade auf Grund dieser Erklärung hat sich 1928 die Micellarlehre von Meyer und Mark in Kreisen der Kolloidchemiker so erfolgreich durchsetzen können.

2. Die Chemie der Molekülkolloide

Beim Studium der Polymerisation ungesättigter Stoffe, hauptsächlich der Ketene und der Aldehyde, wurde die Beobachtung gemacht, daß unter bestimmten Bedingungen niedermolekulare Polymerisationsprodukte mit Vier- oder Sechsringen

---

[1]) Vgl. Anm. 5, S. 248.

[2]) K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1945 (1928).

entstehen, während unter anderen Bedingungen hochmolekulare kolloidlösliche Polymerisationsprodukte erhalten werden können. Es wurde in einer 1920 veröffentlichten Arbeit[1]) von mir angenommen, daß bei letzteren sich Hunderte von Einzelmolekülen durch Hauptvalenzen zu Molekülen von der Größe der Kolloidteilchen zusammenlagern. Zu dieser Gruppe von polymeren Produkten wurden außer dem Kautschuk die hochmolekularen Polymerisationsprodukte der Aldehyde (Paraformaldehyd) und der Äthylenderivate (Polystyrol), ferner die Polyglycolide und die polymeren Anhydride der Malonsäure und Adipinsäure gezählt.

Dieser Grundgedanke wurde experimentell weiter verfolgt; dabei war die Annahme leitend, daß infolge der Bindefähigkeit des Kohlenstoffs Moleküle solcher Größe existieren müssen, die die Dimension von Kolloidteilchen besitzen[2]).

Der experimentelle Beweis für den makromolekularen Bau wurde zuerst am Kautschuk durch Überführung desselben in kolloidlöslichen Hydrokautschuk[3]) erbracht. In dieser, 1922 erschienenen Arbeit wurde für diese Kolloidmoleküle der Name „Makromoleküle" vorgeschlagen. Diese Beweisführung hielt allerdings C. Harries[4]) nicht für stichhaltig unter Hinweis auf eine Arbeit von R. Pummerer und Burkard[5]), die sich ebenfalls in dieser Zeit mit der Reduktion des Kautschuks beschäftigt hatten, die aber in der ersten Arbeit tatsächlich keinen Hydrokautschuk, sondern voraussichtlich ein Cyclisierungsprodukt erhalten hatten. Später gaben dann Pummerer und Koch an[6]) einen Hydrokautschuk von der Zusammensetzung $(C_5H_{10})_8$ durch Destillation isolieren zu können[7]).

[1]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1073 (1920).

[2]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3042 (1926).

[3]) H. Staudinger u. J. Fritschi, Helv. chim. Acta **5**, 785 (1922); Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1203 (1924).

[4]) C. Harries, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1051 (1923); Kolloid-Z. **33**, 183 (1923); derselbe u. E. Evers, C. **1921**, III, 1358.

[5]) R. Pummerer u. P. A. Burkard, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3458 (1922).

[6]) R. Pummerer u. Koch, Liebigs Ann. Chem. **438**, 310 (1924).

[7]) Tatsächlich wird bei der Destillation Hydrokautschuk verkrackt; vgl. H. Staudinger u. W. Schaal, Helv. chim. Acta **13**, 1355 (1930).

Gerade zu Beginn der Konstitutionsaufklärung der hochpolymeren Stoffe wurde auch von meinen Mitarbeitern und mir eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die sich mit der ersten 1920 veröffentlichten Annahme einer Kettenformel derselben schwer vereinbaren ließen und eher für einen micellaren Aufbau der Kolloidteilchen aus kleinen Molekülen sprachen. Polymerisiert man z. B. Dimethylketen und Kohlendioxyd bei Gegenwart von Trimethylamin, so erhält man krystallisierte Produkte von der Zusammensetzung[1])

2 Mol Dimethylketen und 1 Mol Kohlendioxyd
3 „ „ „ 2 „ „
4 „ „ „ 3 „ „

die niedermolekulare Ringe darstellen.

Polymerisiert man dagegen Dimethylketen bei Gegenwart von Isocyanaten oder Schwefelkohlenstoff bzw. Kohlenoxysulfid, so erhält man kolloidlösliche Polymerisationsprodukte von der Zusammensetzung[2]):

2 Mol Dimethylketen und 3 Mol Isocyanat
oder 5 „ „ „ 2 „ CS_2 bzw. COS

usw., also Produkte, die eine ähnliche Zusammensetzung haben wie die niedermolekularen Ringe aus Dimethylketen und Kohlendioxyd, die aber kolloidlöslich sind. Die Annahme lag nahe, daß auch hier niedermolekulare Ringe vorliegen, die infolge noch unbekannter Ursachen kolloide Lösungen liefern. Die Kolloidteilchen dieser Produkte würden dann Micellen aus kleinen Molekülen darstellen; es müßten in diesem Fall nur geeignete Lösungsmittel gefunden werden, um die normale molekulare Löslichkeit dieser Additionsprodukte zu ermöglichen. Da solche sich nicht finden ließen, wurde der Schluß gezogen, daß diese kolloidlöslichen Ketenadditionsprodukte ebenso wie die Polysaccharide und Eiweißstoffe makromolekular gebaut sind[3]). Sie stellen also die ersten Mischpolymerisate dar, die durch spätere Arbeiten genauer bekannt geworden sind[4]).

---

[1]) Vgl. H. Staudinger, Helv. chim. Acta 8, 306 (1925).
[2]) A. a. O. S. 314.
[3]) A. a. O. S. 331.
[4]) Th. Wagner-Jauregg, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 3213 (1930); zahlreiche Patente z. B. der I. G. Farbenindustrie A.-G., vgl. z. B. D.R.P. 540101; C. 1932 I, 1448.

Bei diesen widerspruchsvollen Beobachtungen[1]) war es wesentlich, daß am Beispiel des Polyoxymethylens ein sicherer Nachweis für die Kettenstruktur eines Polymerisationsproduktes nach den Methoden der organischen Chemie geführt werden konnte[2]). Da die hochmolekularen Polyoxymethylene unlöslich sind, so trugen diese Untersuchungen allerdings zur Klärung der Frage nach der Natur der kolloiden Lösungen und der der Quellungserscheinungen nichts bei.

Durch Polymerisation des Styrols unter verschiedenen Bedingungen wurde weiter eine polymerhomologe Reihe von Polystyrolen gewonnen[3]), deren Endglieder Lösungen mit typisch kolloidem Charakter liefern; diese sind, zum Unterschied von den Kautschuklösungen, beständig[4]), so daß für die Alterung der letzteren die ungesättigte Natur des Kautschuks verantwortlich gemacht wurde[5]). Die Alterungserscheinungen und ebenso die Veränderungen des Kautschuks beim Mastizieren wurden daraufhin chemisch[6]) und nicht im Sinne der Kolloidik[7]) gedeutet.

Auf Grund von solchen chemischen Untersuchungen wurde deshalb 1924 die Auffassung vertreten, daß Kautschuk und ähnliche makromolekulare Stoffe nicht Micellkolloide, sondern

---

[1]) In den Jahren 1923—1926 schienen infolge der im vorigen Abschnitt geschilderten zahlreichen Argumente zugunsten des micellaren Aufbauprinzips die Grundlagen der makromolekularen Chemie sehr wenig gesichert, so daß P. Karrer in seinem Buch „Polymere Kohlehydrate", Akad. Verlagsges. 1925, S. 86 folgende Ausführungen machte: „Unter dem Eindruck des sich häufenden experimentellen Materials ist die Vorstellung einer Stärke-makromolekel jetzt — soweit ich es sehen kann — wohl ziemlich allgemein aufgegeben worden".

[2]) Vgl. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 (1924); H. Staudinger u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **474**, 145 (1929).

[3]) H. Staudinger u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 241 (1929).

[4]) H. Staudinger u. K. Frey, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2909 (1929); **62**, 2912 (1929).

[5]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. **468**, 1 (1929).

[6]) Vgl. H. Staudinger, Schweizer Patent 119 027; C. **1927** II, 1209.

[7]) Vgl. z. B. die Vorstellungen von Wo. Ostwald über die Mastikation des Kautschuks in der Welt der vernachlässigten Dimensionen, Verlag Steinkopff 1937, Aufl. 11, S. 263; vgl. Anm. 3, S. 270.

die wahren Kolloide im Sinne Grahams sind, die ihn veranlaßten, diese Stoffe als leimähnliche Stoffe von den niedermolekularen abzutrennen. Deshalb wurde diese Gruppe von Kolloiden[1]), unabhängig von Wo. Ostwald[2]) als Eukolloide bezeichnet. In einem Vortrag vor der Düsseldorfer Naturforscherversammlung wurden dann die Anfangsglieder der polymerhomologen Reihen, die noch nicht die typisch kolloiden leimähnlichen Eigenschaften zeigen, als Hemikolloide von den Eukolloiden abgetrennt[3]).

Daß mir damals die Ausführungen von Wo. Ostwald aus dem Jahre 1923 entgangen waren[4]), hängt damit zusammen, daß dieser Autor sich an der viel diskutierten Frage nach dem makromolekularen oder micellaren Bau der hochmolekularen Stoffe nicht beteiligt hat. Das Wort „Eukolloide" findet sich deshalb weder in einem Register der Kolloid-Z. bis 1932, noch ist in dem Generalregister der Kolloid-Z. und der Kolloidchemischen Beihefte von 1930 der Name „Eukolloide" zu finden[5, 6]). Es hat also Wo. Ostwald das ihm jetzt so wichtige

---

[1]) Vortrag auf der Versammlung südwestdeutscher Chemiker Stuttgart, Dezember 1924; vgl. H. Staudinger, Z. angew. Chem. **38**, 226 (1925); Kautschuks **1925**, Heft 1 u. 2.

[2]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **32**, 2 (1923).

[3]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926).

[4]) In weiteren Arbeiten habe ich vielfach erwähnt, daß Wo. Ostwald zuerst dieses Wort gebraucht hat; vgl. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2894 (1929); **67**, 1255 (1934); Kolloid-Z. **53**, 26 (1930); **51**, 74 (1930); Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932, S. 5, 19, 385; Organische Kolloidchemie, I. Aufl., Verlag Vieweg 1940, S. 84 und II. Aufl. 1941 S. 128. Deshalb sind mir die wiederholten Prioritätsansprüche von Wo. Ostwald unverständlich; denn es wird wohl Wo. Ostwald nicht verlangen, daß jedesmal, wenn das Wort „Eukolloid" gebraucht wird, seine erste Arbeit in der Kolloid-Z. zitiert werden soll. So sind auch die von mir geprägten Begriffe „Makromoleküle", „Polymerhomologe Reihen" usw. in die Kolloidliteratur eingegangen, ohne daß jedesmal meine Autorschaft genannt wird.

[5]) Darauf habe ich Wo. Ostwald schon verschiedene Male hingewiesen; vgl. Ber. chem. Ges. **67**, 1255 (1934); J. prakt. Chem. [2] **156**, Anm. 2, S. 14 (1940).

[6]) In der Welt der vernachlässigten Dimensionen 9. und 10. Aufl., Verlag Steinkopff 1927 ist dagegen das Wort Eukolloide im Register verzeichnet.

Wort Eukolloide in seinen Arbeiten während des Jahrzehnts von 1922—1932 kaum angewandt[1]); er hat sich aber auch nicht mit der Ausarbeitung des 1922 ausgesprochenen Gedankens beschäftigt, und zwar deshalb, weil er die kolloiden Lösungen der hochmolekularen Stoffe im Sinne der Kolloidik und nicht im Sinne der makromolekularen Chemie behandelte, wie in den nachfolgenden Abschnitten noch weiter auseinandergesetzt wird.

In einer im Jahre 1929[2]) erschienenen Mitteilung wurde infolge der Diskussion mit den Vertretern der Micellartheorie, hauptsächlich, um eine Ablehnung[3]) der damals in weiten Kreisen anerkannten Auffassung von Meyer und Mark[4]) zu betonen, die gesamte Gruppe der organischen Kolloide, deren Kolloidteilchen Makromoleküle sind, als Molekülkolloide[5]) bezeichnet; diese wurden so von den Micellkolloiden, also den Kolloiden seifenähnlichen Baues unterschieden. Die im Jahre 1929 vorgeschlagene Bezeichnung „Molekülkolloide" war also durch eine damals aktuelle Frage über den Bau der Kolloide bedingt und nicht etwa, wie Wo. Ostwald annimmt, willkürlich von mir vorgenommen.

Die Systematik der organischen Kolloide mußte noch weiter ausgebaut werden, da die charakteristischen kolloiden Eigenschaften der makromolekularen Stoffe nicht nur von der Größe, sondern von der Gestalt der Makromoleküle abhängen. Dies führte zu einer Einteilung der Kolloide in Sphärokolloide[6])

---

[1]) In der Kolloid-Z. **49**, 208 (1929) weist Wo. Ostwald darauf hin, daß das Wort Eukolloide von ihm stammt, ohne auf den prinzipiellen Unterschied zwischen der micellaren Auffassung von Herzog, Karrer, Hess, Meyer und Mark (die dort ebenfalls zitiert werden) und der makromolekularen von Staudinger einzugehen, obwohl dieser Aufsatz gerade dazu Gelegenheit geboten hätte.

[2]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2893 (1929) über die organischen Kolloide.

[3]) Vgl. z. B. die Diskussion zwischen H. Staudinger, Z. angew. Chem. **29**, 72 (1929) u. K. H. Meyer, a. a. O. **29**, 76 (1929).

[4]) Vgl. Anm. 6, S. 248.

[5]) Diese Bezeichnung wurde auch von A. Lumière vorgeschlagen; vgl. A. Lumière, La Science Moderne **3**, 7 (1925); „Les Etats Colloidaux de la matière", Rev. gén. des Coll. **III**, 161 (1925); Colloides et Micelloides Paris 1933.

[6]) Auch diese Ausdrücke werden von Wo. Ostwald bemängelt, vgl. Kolloid-Z. **99**, 121 (1942).

und Linearkolloide[1]): Die Sphärokolloide, wie das Glykogen[2]), lösen sich trotz ihres hohen Molekulargewichtes ohne Quellung zu niederviscosen Lösungen; nur die linearmakromolekularen Stoffe liefern unter Quellung hochviscose Lösungen. Dadurch fanden die Quellungserscheinungen der makromolekularen Stoffe und die Viscositätsphänomene ihrer Lösungen und vor allem die bis dahin falsch gedeuteten Abweichungen[3]) vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz[4]) eine Erklärung. Danach sind nicht alle makromolekularen Stoffe „leimähnlich", sondern nur die besondere Gruppe der linearmakromolekularen Stoffe mit sehr langen Fadenmolekülen; diesen bleibt daher die Benennung „Eukolloide" vorbehalten. „Eukolloide Eigenschaften" eines makromolekularen Stoffes sind also Faserbildungsvermögen, Quellungsvermögen, hohe Viscosität einer nicht Newtonschen Lösung[5]).

Voraussetzung für diese neuen Ergebnisse war der Nachweis des makromolekularen Baues dieser Molekülkolloide, der bei einer Reihe synthetischer hochpolymerer Stoffe wie von hochpolymeren Naturstoffen durch polymeranaloge Umsetzungen nach den Methoden der organischen Chemie geführt wurde[6]).

Bei einem makromolekularen Bau der Kolloidteilchen sind die kolloiden Eigenschaften der Lösungen nicht durch den kolloiden Dispersitätsgrad ein und desselben Stoffes bedingt, der durch Wechseln der Versuchsbedingungen geändert werden kann, sondern es handelt sich um die physikalischen Eigenschaften von Lösungen organischer Stoffe, die in der gleichen Weise zu beurteilen sind wie die physikalischen Eigenschaften von Lösungen niedermolekularer Stoffe. Um dies an

[1]) Vortrag auf dem IX. intern. Chemiker-Kongreß 1934 in Madrid, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 (1935); Chemiker-Ztg. **53**, 733 u. 756 (1934).

[2]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem **530**, 1, (1937).

[3]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 199 (1927). Vgl. auch Abschnitt 6, S. 275.

[4]) H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2921 (1929); H. Staudinger u. W. Heuer, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932, S. 157ff.

[5]) Ein ähnliches Verhalten trifft man auch bei Micellkolloiden an, deren Micellen eine langgestreckte Gestalt besitzen.

[6]) Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl., Verlag Vieweg 1941, S. 159ff.

einem Beispiel zu erläutern: es existiert nicht eine Cellulose, die je nach den Bedingungen zu Micellen verschiedener Größe dispergiert werden kann, wobei sich die kolloiden Eigenschaften mit dem jeweiligen Dispersitätsgrad ändern, sondern es gibt eine polymerhomologe Reihe von Cellulosen[1]), also von Cellulosen gleichen Baues, aber verschiedenen Polymerisationsgrades; die physikalischen Eigenschaften der Lösungen dieser Stoffe ändern sich in gesetzmäßiger Weise mit der Größe ihrer Moleküle, wie dies bei homologen Reihen von niedermolekularen Stoffen, z. B. bei den Paraffinen der Fall ist.

Die Bearbeitung der Molekülkolloide hat also nach den chemischen und physikalisch-chemischen Methoden der organischen Chemie zu geschehen. Die Fragestellung der Kolloidik, nämlich die Frage nach dem chemischen und physikalischen Verhalten ein und desselben Stoffes je nach seinem Verteilungszustand, wie sie bei Micellkolloiden anzuwenden ist, ist für die Konstitutionsaufklärung dieser Stoffe nicht am Platze.

4. Über die Eukolloide Wo. Ostwalds

In einem Vortrag vor der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte über „Kolloide und Ionen", Leipzig 1922, machte Wo. Ostwald folgende Ausführungen[2]):

„Die Erfahrung zeigt ausnahmslos, daß jedesmal Kolloidphänomene auftreten, wenn ein Stoff eine Teilchengröße von etwa 1—100 $\mu\mu$ annimmt, gleichgültig, ob diese Zerteilung durch primäre oder sekundäre Affinitäten im Sinne des Chemikers erreicht wird. Immerhin muß man hervorheben, daß bei der Kolloidbildung durch chemische Verkettung von Atomen, wie wir sie bei den typischen Eiweißkörpern vor uns haben, besondere Eigentümlichkeiten auftreten. Entsprechend der größeren Festigkeit chemischer Bindung sind derartige Kolloide im allgemeinen stabiler als solche, deren Teilchengröße durch sekundäre Affinitäten bestimmt wird. Sie behalten ihre charakteristische Teilchengröße z. T. auch beim Eintrocknen ziemlich gut; sie sind „resolubel" im Sinne Zsigmondys. Man findet nicht wie für viele andere Stoffe zwei „indifferente" Lösungsmittel, in denen sie einmal molekular, das andere Mal kolloid gelöst werden können, darum nicht, weil ein durch primäre chemische Kräfte kolloid gewordenes Teilchen offenbar nur durch primäre chemische Kräfte wieder in Teilchen von molekularen Dimensionen auf-

[1]) H. Staudinger und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2308 (1930).

[2]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **32**, 2 (1923).

gespalten werden könnte. Ein solcher Spaltungsprozeß würde aber definitionsgemäß zu einer neuen chemischen Verbindung, nicht nur zur Änderung der Teilchengröße führen. Nur bei derartigen kolloiden Systemen ist man berechtigt, von kolloiden Stoffen zu sprechen, da die Eigenschaft, kolloide Zerteilungen zu geben, nur bei ihnen eine chemische, d. h. eine Stoffeigenschaft ist.

Entsprechend diesen Besonderheiten bezeichnen wir im Leipziger Phys.-chem. Institut seit Jahren[1]) derartige Kolloide als Eukolloide. Albumin, Globulin, manche Lipoide und polymere Kohlenhydrate sind derartige Eukolloide. Desgleichen unterscheiden wir molekulare Dimensionen vom Begriff des chemischen Moleküls. Eine molekular disperse Lösung ist eine Zerteilung von molekularen Dimensionen; nicht aber ist notwendigerweise jede Lösung von chemischen Molekülen molekulardispers."

Er gab damals eine Definition für diese Gruppe von Kolloiden, die der klassischen Auffassung der organischen Chemie entsprach, nämlich, daß die kolloide Natur dieser Stoffe auf das Vorhandensein großer Moleküle zurückzuführen ist[2]). Sie stimmt weiter mit der von mir 1920 ausgesprochenen Ansicht über den Bau der hochpolymeren Stoffe überein[3]), und weiter mit den experimentellen Ergebnissen über den makromolekularen Bau des Kautschuks aus dem Jahre 1922[4]).

Gleiche Ausführungen[5]) über die Eukolloide macht Ostwald in der „Welt der vernachlässigten Dimensionen" und zwar im Kapitel „Die wissenschaftlichen Anwendungen der Kolloidchemie". Dagegen rechnet er im Kapitel „Systematik der Kolloide" die Lösungen hochmolekularer Stoffe zu den Emulsoiden oder Tröpfchenkolloiden[6]).

---

[1]) In Ostwalds „Welt der vernachlässigten Dimensionen" 7. und 8. Aufl. 1922 finden sich allerdings noch keine Ausführungen über die Eukolloide, sondern erst in der 1927 erschienenen 9. u. 10. Auflage.

[2]) Meyer-Jakobsen, Lehrbuch der organischen Chemie, I. Band II. Teil Berlin-Leipzig 1923, S. 1024; vgl. auch die lange Zeit nicht beachteten Ausführungen von H. Ost, Liebigs Ann. Chem. **398**, 319 (1913); der die Abnahme der Viscosität von Celluloselösungen mit einer Molekülverkleinerung in Zusammenhang brachte.

[3]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1073 (1920).

[4]) H. Staudinger u. J. Fritschi, Helv. chim. Acta **5**, 785 (1922).

[5]) „Welt der vernachlässigten Dimensionen", Verlag Steinkopff, Aufl. 9 und 10, 1927, S. 140.

[6]) Vgl. a. a. O. S. 33. Dieselbe Einteilung findet sich auch noch in der 11. Aufl. vom Jahre 1937, S. 33.

Da Wo. Ostwald heute nicht nur die „Rückerstattung" des Wortes Eukolloide, sondern auch die der damals ausgesprochenen Gedanken von mir fordert, so hätte man erwarten sollen, daß gerade er sich an der damals viel diskutierten Frage, ob die Lösungen makromolekularer Stoffe Micellkolloide oder Molekülkolloide sind, also Eukolloide im Sinne Wo. Ostwalds, lebhaft mitbeteiligt hätte. Dies ist aber nicht der Fall; es ist mir keine Arbeit aus der damaligen Zeit von Wo. Ostwald bekannt, in der er die Micellarlehre von Karrer, Hess, Bergmann, Herzog, Meyer und Mark abgelehnt hätte mit dem Hinweis, daß diese Kolloide keine Micellkolloide, sondern Eukolloide sind[1]). So nimmt er z. B. keine Stellung zu der von der Deutschen Chemischen Gesellschaft einberufenen Sitzung gelegentlich der Düsseldorfer Naturforschertagung über den Aufbau der hochmolekularen Substanzen[2]). In der Versammlung der Kolloid-Gesellschaft 1930, in der die Vertreter der Micellartheorie, wie Meyer, Mark, Hess das Wort ergriffen, während ich die makromolekularen Anschauungen vertrat, begnügt er sich mit dem kurzen Hinweis, daß die Molekülkolloide mit den Eukolloiden identisch sind[3]).

Erst 1934, nachdem in einer größeren Zahl von Arbeiten aus meinem Laboratorium die Nomenklatur festgelegt war[4]), nachdem ich weiter diese Ergebnisse in einem Buch niedergelegt hatte[5]) und nachdem endlich die meisten Autoren, z. B. auch Meyer und Mark sich dieser makromolekularen Auffassung angeschlossen hatten[6]), schlägt Wo. Ostwald, unter Berufung auf seinen oben angeführten Vortrag aus dem Jahre 1922

---

[1]) In der Kolloid-Z. **49**, 208 (1929) macht Wo. Ostwald lediglich darauf aufmerksam, daß das Wort „Eukolloide" von ihm stammt, ohne zu dieser Frage nach dem Bau der Kolloide Stellung zu nehmen.

[2]) Vgl. Vorträge von Mark, Bergmann, Staudinger u. a., Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2973 (1926).

[3]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **53**, 3 u. 4 (1930).

[4]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2893 (1929); Kolloid-Z. **51**, 71 (1930); Kolloid-Z. **53**, 19 (1930); Z. physik. Chem. (A) **153**, 391 (1931).

[5]) Vgl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932.

[6]) Vgl. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2721 (1931): Über die Wandlungen der Micellartheorie von K. H. Meyer.

eine Änderung der Nomenklatur vor[1]). Da die Eukolloide bei der von mir vorgeschlagenen Systematik gerade die Kolloide mit den charakteristischen leimähnlichen Eigenschaften sind, so lag für mich keine Veranlassung vor, auf diesen verspäteten Vorschlag von Wo. Ostwald einzugehen, zumal derselbe zu den Fragen des micellaren oder makromolekularen Baues der hochmolekularen Stoffe bisher nie in klarer Weise Stellung genommen hatte. Vielmehr betrachtet er die kolloiden Phänomene in den Lösungen makromolekularer Stoffe lediglich unter dem Gesichtspunkt der Kolloidik. Dies geht z. B. aus der Behandlung der Auflösungsvorgänge niedermolekularer und makromolekularer Stoffe hervor. Wo. Ostwald sagt darüber folgendes[2]):

„Es wird an eigenen und anderen Messungen gezeigt, daß im Gegensatz zur normalen Löslichkeit molekulardisperser Stoffe die kolloide Löslichkeit oder Peptisierbarkeit nicht unabhängig von der Menge des Bodenkörpers ist. Vielmehr nimmt die kolloide Löslichkeit in den bisher bekannten Fällen zunächst zu mit steigender Menge des Bodenkörpers, erreicht vermutlich meist nach den Untersuchungen von A. v. Buzágh ein Löslichkeitsmaximum (Peptisationsoptimum), um dann bei weiterer Vermehrung der Bodenkörpermenge wieder abzusinken. Es wird für diese Regel eine einfache Erklärung gegeben, die auf bekannten quantitativen Beziehungen bei Adsorptionsvorgängen und auf der weiteren plausiblen Annahme beruht, daß für die Dispersion eines Teilchens aus dem Gel eine zwar kleine, aber endliche Menge des Peptisators adsorptionsgemäß gebunden werden muß."

Auch in seiner Arbeit „Theorie der Bodenkörperregel"[3]) weist Ostwald nicht darauf hin[4]), daß der Lösungsvorgang der Eukolloide, also der makromolekularen Stoffe, wie der der niedermolekularen organischen Stoffe zu behandeln ist[5]). Betrachtet

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **67**, 330 (1934).

[2]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **41**, 169 (1927).

[3]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 249 (1929).

[4]) In Buzághs Kolloidik, Verlag Steinkopff 1936, S. 251 findet sich die Angabe, daß der Lösungsvorgang der lyophilen Eukolloide nach Wo. Ostwald [Kolloid-Z. **43**, 249 (1929)] dem der normalen Auflösung analog sei. In dieser Arbeit von Wo. Ostwald kommt weder das Wort Eukolloide vor, noch wird dieser Gedanke klar ausgesprochen!

[5]) Vgl. auch die Diskussion über die Bodenkörperregel zwischen Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 188 (1929) und S. P. L. Sörensen, Kolloid-Z. **49**, 16 (1929).

man nämlich die Auflösung der hochmolekularen Stoffe im chemischen Sinn, so ist kein prinzipieller Unterschied zwischen dem Lösungsvorgang von Molekülkolloiden und Niedermolekularen zu finden[1]); denn in den Fällen, in denen der Bodenkörper nicht einheitlich, sondern aus einem Gemisch von homologen oder polymerhomologen Stoffen verschiedener Löslichkeit besteht, wird die Löslichkeit von der Menge des Bodenkörpers abhängen, da die niedermolekularen Anteile des Bodenkörpers leichter herausgelöst werden als die höhermolekularen. Es besteht deshalb kein Unterschied z. B. in der Löslichkeit von einem festen Paraffin (einem Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen) in einem organischen Lösungsmittel und der Löslichkeit von abgebauten Cellulosen in Natronlauge[2]) oder Celluloseacetaten in organischen Lösungsmitteln, da letztere aus einem Gemisch von Polymerhomologen bestehen. Auf diese einfache Erklärung der Bodenkörperregel bei Molekülkolloiden wurde schon vor längerer Zeit aufmerksam gemacht[3]).

Daß Wo. Ostwald das Gebiet der Molekülkolloide (nach ihm Eukolloide) in diesen Jahren im Sinne der Kolloidik betrachtete, geht auch aus seiner Besprechung der Bücher von P. Karrer und K. Hess hervor. In seinem 1925 erschienenen Buch über „Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate“[4]) sagt P. Karrer folgendes:

„Alle diese Untersuchungen zeigen, daß die Primärteilchen der Cellulose, der Stärke- und gewiß auch der meisten anderen polymeren Kohlehydrate aus krystallinen Micellen und nicht aus einzelnen Makromolekülen bestehen. Diese Feststellung ist durch keine Hypothese belastet. Auf etwas weniger sicheren Boden begeben wir uns erst, wenn

[1]) Über die Löslichkeit von makromolekularen Stoffen vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **179**, 321; **180**, 1 (1937).

[2]) Vgl. den Aufsatz „Über Löslichkeit, Quellung und Adsorption von Cellulose in Alkali“ von W. v. Neuenstein aus dem Ostwaldschen Laboratorium, der dort die Bodenkörperregel bestätigt fand, vgl. Kolloid-Z. **43**, 241 (1929), während die stark abgebauten Cellulosen in Natronlauge leichter gelöst werden als die höher polymeren.

[3]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) **171**, 139 (1934); Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg, 1940, I. Aufl., S. 30.

[4]) Vgl. P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate, Akad. Verlags-Ges. 1925, S. 8.

wir — wie es in späteren Abschnitten dieses Buches geschehen wird — versuchen, die Größe und Natur der Elementarteilchen in den Micellen zu erkennen".

Da Ostwald 1940 den Anspruch auf „Rückgabe" der 1923 geäußerten Gedanken fordert, so hätte man erwarten dürfen, daß er im Jahre 1928 in der ihm eigenen temperamentvollen Weise die Micellartheorie von Karrer ablehnt unter Hinweis auf seine Anschauungen aus dem Jahre 1922. In einer Besprechung des Karrerschen Buches führt aber Wo. Ostwald folgendes aus[1]):

„Der Band von Karrer über polymere Kohlenhydrate hat dem Berichterstatter ungewöhnlich gut gefallen. Der Verfasser ist von Hause aus Organiker und das Buch stellt demgemäß nicht eine Kolloidchemie der polymeren Kohlenhydrate im strengeren Sinne des Wortes dar. Es wird m. a. W. auch eine Menge Nichtkolloidchemisches, z. B. auch Strukturchemisches behandelt, entsprechend dem Untertitel des Buches, der allgemein von einem Grundriß der Chemie dieser Stoffe spricht. Indessen kann man heute Kolloidchemie weniger als je von Molekularchemie trennen, wenn es sich um große Moleküle handelt bzw. um sogenannte Eukolloide, in denen die kolloiden Micellen durch Primärvalenzen oder doch von solchen Kräften in ihrer Größe bestimmt werden, die von anderer Beschaffenheit sind als die rein elektrostatischen Kräfte etwa in einem Krystallionengitter. In vorliegender Zeitschrift ist von Band 1 an die Auffassung vertreten worden, daß man von beiden Seiten aus, von Molekülen und Molekülchemie einerseits und von Massen und der Physik und Chemie grobdisperser Massen anderseits in das mittlere Gebiet der kolloiden Zerteilungen auf stetigen Wegen hineingelangen kann. Vielleicht ist eine größere Anzahl von Fachgenossen aus dem Gebiete der organischen Chemie heute bereit, dieser Anschauung zuzustimmen. Es ist aber ein großer Unterschied zwischen einer Einstellung, die je nach dem Temperament des betreffenden Fachgenossen eine kolloidchemische Behandlung von bisher „organischen Problemen" liebenswürdig als eine Art theoretischen Sports oder widerwillig als einen nicht zu verhindernden Übergriff gleichsam „nachläßt", oder aber einem solchen Interesse für die kolloidchemische Seite der Fragen, daß der betreffende Fachgenosse sich selbst die Mühe nimmt, zu seinem an und für sich ungeheuer großen Wissensmaterial noch kolloidchemische Gesichtspunkte und Methoden dazuzulernen. P. Karrer ist zweifellos ein Forscher, dem dies mit besonderem Erfolg gelungen ist, und der auch im vorliegenden Buche auf Schritt und Tritt nicht nur kolloidchemische Arbeiten anderer Forscher heranzieht, sondern selbst neue Beziehungen aufstellt und findet. Es sei z. B. auf die sehr interessanten Einflüsse des Dispersitätsgrades von Cellulosepräparaten

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 44, 182 (1928).

auf ihre fermentative Verzuckerung durch Schnecken-Lichenase hingewiesen (S. 114 usw.). Natürlich kann entsprechend dem Charakter des Buches als eines Grundrisses über das ganze große Gebiet der Stärke, Cellulose usw. nicht eine vollständige Aufzählung alles dessen erwartet werden, was die Kolloidchemie hier schon geleistet hat. Dies muß speziellen Werken überlassen werden, für die z. B. die Kolloidchemie der Stärke von M. Samec[1]) nach Ansicht des Berichterstatters ein mustergültiges Beispiel ist. Als Übersicht und als Einführung hat aber der Berichterstatter das Buch sowohl zu eigener Belehrung als im Unterricht mit großem Nutzen verwendet und möchte es daher angelegentlichst empfehlen."

Noch charakteristischer für die damaligen Auffassungen von Wo. Ostwald ist seine Besprechung des Buches von K. Hess, „Chemie der Cellulose und ihre Begleiter"[2]). Dieser Forscher versucht bekanntlich an einem umfangreichen Versuchsmaterial den Nachweis zu führen, daß die Lösungen der Cellulose micellar gebaut sind und daß die Cellulose selbst ein Glucoseanhydrid sei. Es sei nur folgender charakteristischer Satz aus dem Schluß des Buches zitiert[3]):

„Schließlich sei noch eine andere bemerkenswerte Folgerung hervorgehoben. Untersuchungen an Lichenin, Kartoffelstärke, Glykogen und Inulin haben ergeben, daß auch die Derivate dieser Kohlenhydrate in organischen Lösungsmitteln wie Eisessig und Phenol monomolekular zu einem Glucosan dispergierbar sind. Obgleich man wahrscheinlich Kartoffelstärke und Glykogen als chemisch identisch zu betrachten haben wird, und Lichenin noch nicht als ein chemisch einheitliches Kohlenhydrat erwiesen ist, so würde sich bei einer Stichhaltigkeit der Folgerungen aus dem kryoskopischen Befunde die Zahl der isomeren Glucosane mit chemisch und physikalisch weitgehend verschiedenen Eigenschaften in einer für unsere Ableitungen auf dem Cellulosegebiet fast besorgniserregenden Weise steigern."

Auch in der Besprechung dieses Buches sind nicht etwa von Wo. Ostwald diese Auffassungen von K. Hess unter

[1]) M. Samec spricht in seinem Buch Kolloidchemie der Stärke, I. Aufl., Verlag Steinkopff 1927, S. 48 von Molatgewichten, also von Gewichten der Molekülaggregate; er stand damals auf dem Standpunkt der Micellarlehre, nach der die Teilchen in Stärkelösungen Molekülaggregate, also Micellen sind. Der Autor sagt auf S. 47: „Unser heutiger Standpunkt deckt sich mit der Anschauung C. v. Nägelis gänzlich".

[2]) K. Hess, Chemie der Cellulose, Akad. Verlagsbuchhandlung 1928.

[3]) K. Hess, a. a. O. S. 604.

Hinweis auf seine Anschauungen über die Eukolloide vom Jahre 1922 abgelehnt; denn die Besprechung des Buches lautet folgendermaßen[1]):

„Der Verfasser des vorliegenden Buches ist wohlbekannt durch umfangreiche und Jahrzehnte durchgeführte experimentelle Arbeiten auf diesem Gebiete. Er ist von vornherein als organischer Chemiker an diese Fragen getreten, und demgemäß stehen auch im vorliegenden Buche die rein chemischen Probleme im Vordergrund. Auf der anderen Seite möchte der Berichterstatter rückhaltlos anerkennen, daß diese mehr konstitutionschemische Einstellung des Verfassers ihn keineswegs zu der einseitigen Geringschätzung kolloidchemischer Gesichtspunkte und kolloidchemischer Methoden führt, wie man dies bei manchen Organikern, die mit notorisch kolloiden Systemen arbeiten, auch am heutigen Tage noch findet. Gewiß würde ein ausgesprochener Kolloidchemiker bei diesem oder jenem Problem eine andere Darstellung vorziehen, die Verteilung auf rein chemische und kolloidchemische Faktoren nach einem anderen Schlüssel vollzogen haben. Aber das Wesentliche ist im vorliegenden Buch die Tatsache, daß der Verfasser sich keineswegs sträubt gegen die Einführung kolloidchemischer Variabeln, ihnen dazwischen wirklich Gleichberechtigung zuerkennt und sie nicht a limine als unbeachtlich kennzeichnet. Der Verfasser hat auch verstanden, daß die Kolloidchemie keineswegs zur Aufgabe hat, „eine kolloidchemische Erklärung der Stoffe" zu geben, wie ihr von sehr maßgebender organischer Seite gelegentlich irrtümlicherweise unterlegt worden ist. Die Kolloidchemie ist die physikalische Chemie eines besonderen Zustandes der Stoffe und beabsichtigt ebensowenig wie etwa die Krystallographie die chemische Analyse und Konstitutionsbestimmung der Stoffe zu verdrängen oder zu ersetzen . . . Der Berichterstatter kann das Buch von Hess mit Überzeugung als die beste heute existierende Darstellung der Cellulosechemie empfehlen."

Wo. Ostwald lehnt also 1928 die von mir vertretene Forschungsrichtung und damit auch seine Gedanken aus dem Jahre 1922 ab, deren „Rückgabe" er 1940 von mir fordert; denn mit seinen Ausführungen stellt er sich auf den Standpunkt der reinen Kolloidik und damit in Gegensatz zu der Forschungsrichtung der makromolekularen Chemie, die bestrebt ist, die Konstitution dieser makromolekularen Stoffe nach den Methoden der organischen Chemie aufzuklären, um auf Grund dieser Konstitutionsaufklärung ein Verständnis für das besondere physikalische Verhalten dieser Stoffe, also für ihre kolloide Löslichkeit und die Viscositäts-

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 47, 288 (1929).

phänomene zu finden[1]). Glykogen und Kartoffelstärke sind nicht etwa, entsprechend der damaligen Ansicht von Hess[2]), identisch und sind nur Kolloidisomere[3]), die sich in der Größe und im Bau der Micellen unterscheiden, sondern es sind Polysaccharide mit verschiedenem Aufbau ihrer Makromoleküle. Erst durch die Konstitutionsaufklärung dieser Stoffe findet der Unterschied im kolloiden Verhalten ihrer Lösungen eine Erklärung[4]): Glykogen ist ein sphäromakromolekularer Stoff, der als solcher trotz hohen Molekulargewichts ohne Quellungserscheinungen niederviscose Lösungen liefert, während Stärken zu den linearmakromolekularen Stoffen gehören, die unter Quellungserscheinungen sich zu hochviscosen Lösungen lösen. Wenn Wo. Ostwald an den von ihm im Jahre 1922 skizzierten Gedanken wirklich festgehalten hätte, so hätte er erkennen müssen, daß das kolloide, also das physikalische Verhalten dieser Stoffe vom Bau, der Größe und der Gestalt ihrer Makromoleküle abhängt; er hätte so auf eine Konstitutionsaufklärung dieser Stoffe hinarbeiten müssen; denn erst diese gibt Aufklärung über die kolloiden Phänomene. Gerade so wie die Konstitutionsaufklärung niedermolekularer Stoffe die Grundlage zur Erforschung der Zusammen-

[1]) Ich habe schon 1929 Wo. Ostwald darauf aufmerksam gemacht, daß die Konstitution der Molekülkolloide im Sinne der organischen Strukturlehre aufzuklären ist; vgl. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2894, Anm. 4 (1929); vgl. auch meinen Vortrag auf der Düsseldorfer Naturforschertagung „Über die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre", Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926).

[2]) In seinen neueren Arbeiten über Stärke stellt sich K. Hess auf den makromolekularen Standpunkt; vgl. K. Hess und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 976 1069 (1940).

[3]) Wo. Ostwald u. H. Ortloff, Kolloid-Z. **58**, 223 (1932) nehmen an, daß sich die verschiedenen Acetylcellulosen nicht nur in der Länge der Ketten und im Verteilungsgrad unterscheiden, sondern daß auch noch Kolloidisomere vorliegen, die sich durch Aggregationsgrad, Solvatationsgrad und dergleichen unterscheiden. Das Bestreben der makromolekularen Chemie geht dagegen dahin, die Unterschiede im kolloiden Verhalten auf Strukturunterschiede dieser organischen Makromoleküle zurückzuführen.

[4]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937); **530**, 1 (1937); H. Staudinger, Naturwiss. **25**, 673 (1937).

hänge zwischen ihrer Konstitution und ihren physikalischen Eigenschaften liefert, so ist es auch bei den makromolekularen Stoffen der Fall.

Wo. Ostwald hat sich, seiner ganzen Forschungsrichtung nach, mit der Bearbeitung der Frage nach dem inneren Aufbau der organischen Molekülkolloide nicht beschäftigt. Deshalb steht ihm die Entwicklung dieses Gebietes nicht so klar vor Augen wie jemandem, der sich zur Aufgabe macht, den makromolekularen Bau dieser Stoffe zu studieren, um auf diesem Weg eine Erklärung für die besonderen physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe zu finden. Deshalb ist es ihm wohl bei der Niederschrift seiner temperamentvollen Besprechung der Fortschritte der Chemie, Physik und Technik nicht mehr gegenwärtig, daß seine Besprechungen der Bücher von P. Karrer und K. Hess zu seinen „Gedanken" über die Eukolloide im Jahre 1922 nicht im Einklang stehen. Ich spreche deshalb die Erwartung aus, daß Wo. Ostwald bei Überprüfung seiner früheren Äußerungen auf diesem Gebiet von diesem nutzlosen Streit um das Wort „Eukolloid" in Zukunft absteht und auch nicht weiter von einem „Mißbrauch" des Wortes „Eukolloide" spricht.

5. Viscosität der Molekülkolloide

In der eingangs genannten Besprechung der Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe führt Wo. Ostwald folgendes aus[1]):

„An eine allgemeine quantitative Gültigkeit des sogenannten „Viscositätsgesetzes" glauben heute wohl nur noch wenige Bescheid wissende Fachgenossen, und ebenso zweifelhaft, ja zuweilen geradezu irreführend, ist die von Staudinger z. B. schon auf der Kolloidtagung in Nürnberg vertretene These, daß jede Viscositätsänderung eukolloider = makromolekularer Stoffe grundsätzlich das Kennzeichen einer chemischen Änderung wäre, ein Analogon zu dem bekannten Prinzip von A. Hantzsch über Farbe und chemische Konstitution".

Um diese und die weiteren Ausführungen Wo. Ostwalds zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß derselbe die Viscositätsphänomene vom Standpunkt der Kolloidik und nicht

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 90, 372 (1940).

von dem der Chemie betrachtet. Nach einem 1913 von ihm in der Faraday Society gehaltenen Vortrag[1]) sind die Viscositätsphänomene von kolloiden Lösungen weit komplizierter als solche von molekularen Lösungen. Während letztere bei gleichem Dispersionsmittel nur von der Konzentration und der Temperatur abhängen, kommen bei den kolloiden Lösungen noch Solvatation, elektrische Ladungen, thermische Vorbehandlung, mechanische Vorbehandlung, Impfung, Zusätze, Alterungserscheinungen als Faktoren, die ihre Viscosität beeinflussen, in Betracht. Weiter sind kolloide Lösungen in der Regel keine Newtonschen Lösungen. Das anormale Verhalten wurde von Wo. Ostwald[2]) auf eine Strukturierung der kolloiden Lösungen zurückgeführt und deshalb als Strukturviscosität bezeichnet. Wie wenig Ostwald deshalb 1923 in der Lage war, die Zusammenhänge zwischen Molekulargewicht und Viscosität zu beurteilen, geht aus folgenden Ausführungen in seinem Grundriß der Kolloidchemie in dem Kapitel „Innere Reibung und Dispersitätsgrad" hervor[3]):

„Im allgemeinen wird man theoretisch zu der Annahme neigen, daß die Viscosität eines Dispersoids um so größer sein wird, je größer die Berührungsfläche zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, m. a. W. je größer der Dispersitätsgrad ist. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Verschiebung eines dispersen Teilchens im Dispersionsmittel schwieriger ist als die Verschiebung von Teilen des Dispersionsmittels aneinander."

Als Beispiel führt er die Abnahme der Viscosität von Suspensoiden beim Altern an. Auch die Tatsache, daß Cellulose beim andauernden Mahlen schleimig und viscos wird[4]), läßt sich nach Ostwald in diesem Sinne deuten. Ostwald sagt dann weiter[5]):

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **12**, 213 (1913).

[2]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 99 157, 248 (1925); **38**, 261 (1926); **43**, 190 (1927); Z. physik. Chem. **111**, 62 (1924).

[3]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Verlag Steinkopff, 7. Aufl. 1923, S. 217.

[4]) Tatsächlich wird eine Cellulose beim Vermahlen abgebaut, wodurch die Viscosität ihrer Lösungen in Schweizers Reagens sinkt; vgl. H. Staudinger, E. Dreher, A. af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1099 (1936).

[5]) A. a. O. S. 218.

„Auf der anderen Seite lassen sich aber Beobachtungen anführen, welche gerade das Gegenteil dieser Auffassung dartun, insofern als sie zeigen, daß die Viscosität auch zunehmen kann mit abnehmendem Dispersitätsgrad. Bei molekulardispersen Lösungen läßt sich ganz allgemein beobachten, daß meist die höhermolekularen Stoffe eine größere Viscosität zeigen. Man denke z. B. an die Salze homologer Fettsäuren (Seifen) in Wasser. Während die niederen Glieder, etwa die Acetate, die Viscosität des Wassers relativ wenig verändern, sind die wäßrigen Lösungen der höheren Glieder feste Stoffe. Für die kolloiden Nachtblaulösungen ist die Symbasie von Molekulargewicht, und damit, soweit wir wissen, auch der Teilchengröße mit der Höhe der Viscosität von W. Biltz und A. v. Vegesack sogar bei der Variation dieser beiden Größen entsprechend der Temperatur wiedergefunden worden."

Dieses Zitat aus Ostwalds Buch sei hier vollständig angeführt, weil W. Philippoff in seinem Buch „Die Viscosität der Kolloide" folgendes ausführt[1]):

„Schon die ersten Forscher, die sich mit dem Zusammenhang von Molekulargewicht und Viscosität befaßt haben, wie Wo. Ostwald und W. Biltz[2]) reden von einer Symbasie zwischen den beiden Größen: „Bei molekulardisperen Lösungen läßt sich ganz allgemein beobachten, daß meist die höhermolekularen Stoffe eine größere Viscosität zeigen". (Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1911, S. 218)".

Der aus dem Zusammenhang gerissene Satz von Philippoff gibt also die damalige Auffassung von Wo. Ostwald nicht wieder; denn dieser vergleicht in der oben zitierten Stelle die niederviscosen Acetatlösungen, also molekulare Lösungen, mit den hochviscosen Seifenlösungen, also micellaren Lösungen!

Auch in der Kolloidliteratur findet sich neuerdings[3]) mehrfach diese Angabe unter Anführung obigen Zitates, daß Wo. Ost-

[1]) Vgl. W. Philippoff, Viscosität der Kolloide, Verlag Steinkopff 1942, S. 363.

[2]) W. Biltz, der bekanntlich die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Teilchengewicht und Viscosität in einer Reihe von kolloiden Lösungen (Stärke-, Gelatine- und Farbstofflösungen) zum ersten Male sehr eingehend studiert hat, deutet das Ergebnis seiner Untersuchungen ganz im Sinne der damaligen Kolloidchemie und sagt in der Z. physik. Chem. **83**, 705 (1913) folgendes: „Das Ergebnis, wonach die innere Reibung mit der Molekular- oder Teilchengröße wächst, scheint bei sehr feiner Zerteilung allgemein zu gelten . . . . . Es existiert somit in der Beziehung zwischen Viscosität und Dispersitätsgrad bei mittlerer Teilchengröße ein Viscositätsoptimum."

[3]) K. H. Meyer sagt z. B. Kolloid-Z. **95**, 70 (1941): „Bekanntlich haben schon vor längerer Zeit Ostwald und W. Biltz gezeigt, daß bei

wald schon den Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht erkannt hätte. Derartige Angaben sind nicht nur sachlich falsch, sondern auch in methodischer Hinsicht nicht haltbar; denn Wo. Ostwald war gar nicht in der Lage, auf solche Zusammenhänge zwischen Molekulargewicht und Viscosität bei kolloiden Lösungen aufmerksam zu machen, da ja nach ihm die Viscosität der kolloiden Lösungen von so vielen Variabeln abhängt, daß sich damals die Bedingungen, unter denen man die Viscosität von verschiedenen kolloiden Lösungen vergleichen kann, kaum feststellen ließen. Um Zusammenhänge zwischen Viscosität und Teilchengröße zu finden, war es notwendig, den makromolekularen Bau der Molekülkolloide zu beweisen; denn von dieser Grundlage ausgehend, waren die Viscositätsphänomene der Lösungen der makromolekularen Stoffe, also der Molekülkolloide, unter gleichen Gesichtspunkten zu behandeln, wie die der niedermolekularen Stoffe, und auf Grund dieser Erkenntnis konnten erst die Bedingungen gefunden werden, unter denen die Viscosität der verschiedenen Molekülkolloide zu vergleichen war[1]). So erfuhren z. B. auf dieser Grundlage die Viscositätsänderungen nach thermischer oder mechanischer Vorbehandlung oder nach dem Stehen, also die Alterungserscheinungen[2]), eine ganz andere Beurteilung als unter den Gesichtspunkten der reinen Kolloidik[3]). Vor allem fanden so auch die Abweichungen vom Hagen Poiseuilleschen Gesetz, mit denen sich die Kolloidik lange Zeit beschäftigt hatte[4]), ohne die richtige Deutung dafür zu finden, eine einfache Erklärung[5]).

---

gewissen Klassen von hochmolekularen Stoffen die Viscosität verdünnter Lösungen mit dem Molekulargewicht ansteigt." Die gleichen irrigen Ausführungen macht auch W. Scheele, Kolloid-Z. **93**, 4 (1940).

[1]) Vgl. die 300. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen in der Chemiker-Zeitung, im Druck.

[2]) H. Staudinger u. F. Frey, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2909 (1929); H. Staudinger u. Mitarb., ebenda **62**, 2912 (1929).

[3]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **12**, 213 (1913).

[4]) Vgl. die umfassenden Arbeiten von Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 99, 157, 248 (1925); **43**, 190 (1927); vgl. Abschnitt 5 dieser Arbeit.

[5]) H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2921 (1929); Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932, S. 170.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde dann der Schluß gezogen, daß die Abnahme der Viscosität der Lösung eines makromolekularen Stoffes in ein und demselben Lösungsmittel beim Stehen oder nach mechanischer Behandlung auf einen Abbau, also auf eine chemische Reaktion zurückzuführen ist[1]). Dagegen kann die Viscosität ein und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln oder in Lösungsmittelgemischen je nach der Solvatation der gelösten Fadenmoleküle in gewissen Grenzen schwanken. Für jedes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch hat ein hochmolekularer Stoff eine bestimmte Viscositätszahl. Die Viscosität von Polystyrolen in Lösungsmittelgemischen wurde im Jahre 1934 eingehend studiert[2]). Wo. Ostwald hätte wohl seine auf S. 373 der Besprechung gestellte Frage: „Glaubt nun wirklich ein Chemiker, daß Zusätze von 0,25% Alkohol eine merkliche Anzahl von C—C-Bindungen zu sprengen vermag?" unterlassen, wenn ihm diese und andere frühere Arbeiten auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie bekannt gewesen wären.

Damit komme ich auf die Diskussion zu sprechen, die ich als Organiker mit Ostwald, als dem Vertreter der Kolloidik, auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft in Nürnberg 1925 hatte. Damals habe ich anschließend an einen Vortrag von E. A. Hauser zu den Ausführungen von P. Klein das Wort ergriffen[3]). Letzterer entwickelte in der Diskussion die gleichen Vorstellungen über den Vorgang der Mastikation, wie sie von P. Klein und P. Stamberger[4]) 1924 in der Kolloid-Zeitschrift veröffentlicht sind. Nach diesen Autoren soll die Mastikation entsprechend den damaligen Auffassungen der Kolloidchemie auf kolloiden Phänomenen beruhen. Demgegenüber wies ich in der Diskussion darauf hin, daß Kautschuk bei der Mastikation durch Sauerstoff abgebaut wird und daß sich dieser Abbau durch Änderung der Viscosität der Kautschuklösungen

[1]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. **468**, 1 (1929).

[2]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) **171**, 129 (1934).

[3]) Vgl. Kolloid-Z. **37**, 325 (1925).

[4]) P. Klein u. P. Stamberger, Kolloid-Z. **35**, 362 (1924).

erkennen läßt. In einer zur gleichen Zeit eingereichten Patentanmeldung[1]) wird ausgeführt, daß die Mastikation nicht auf einer Deformierung oder einer Zerreißung des Kolloidgefüges des Kautschuks beruht, sondern auf einem Abbau desselben durch Sauerstoff. Mastiziert man nämlich Kautschuk unter völligem Sauerstoffausschluß, so treten keine Veränderungen seiner physikalischen Eigenschaften ein. Meine damaligen Beobachtungen sind auch später von anderer Seite bestätigt worden[2]). Wo. Ostwald wies in der Sitzung meine Auffassung mit der Bemerkung zurück, daß derartige Vorgänge lediglich vom Standpunkt der Kolloidchemie und nicht von dem der organischen Chemie zu behandeln seien; er vertrat also die Auffassung der Kolloidik[3]).

Von dem Standpunkt der Kolloidik ausgehend lehnt auch Ostwald das von mir aufgestellte Viscositätsgesetz für linearmakromolekulare Stoffe ab, wie aus folgenden Ausführungen hervorgeht[4]):

„Daß Viscosität und Teilchengröße in Lösung symbat verlaufen bis zu einem Optimum der Teilchengröße, ist gewiß richtig und auch lange vor Staudingers Arbeiten bekannt gewesen. Daß innerhalb der allgemeinen Maximumkurve dieser Funktion lineare Stücke auftreten, ist ebenfalls unbestreitbar. Innerhalb dieser nach oben wie nach unten begrenzten Ausschnitte der allgemeinen Funktion erscheint das Molekulargewicht proportional der spezifischen Viscosität, wie die schon früher veröffentlichte Fig. 2 (vgl. Abb. 1) nochmals in Erinnerung rufen

[1]) Vgl. Schweizer Patent 119 027 vom 23. 11. 1925; C. **1927**, II, 1209.

[2]) Vgl. R. Houwink, Kautschuk **17**, 77 (1941).

[3]) Vgl. Wo. Ostwald, Welt der vernachlässigten Dimensionen, 11. Aufl., 1937, Verlag Steinkopff, S. 263. Dort sagt Wo. Ostwald über die Mastikation folgendes: „Vielmehr bedingt diese Prozedur zunächst nichts anderes als eine Lockerung oder (vorübergehende) „Entleimung" der einzelnen zusammengeklebten Latexzellen, etwa in dem Sinne (um ein drastisches Bild zu gebrauchen), wie man mit einem derben Glasstab zusammengeklebte Bonbons in einer Glasbüchse lockert. Erst beim Totwalzen z. B. bei niedriger Temperatur findet ein Zerbrechen oder Zerstören der Zellen, also eine Cytolyse statt, die zu einem ungeordneten Verschmelzen der Bruchstücke führt. Auch das gefürchtete „Leimigwerden" mancher Rohkautschuke scheint mir auf eine Erweichung der höher polymerisierten Zellmembranen und auf ein unregelmäßiges Verschmelzen des Zellinhaltes zurückführbar zu sein."

[4]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **81**, 198 (1937).

soll. Aber je nach dem Lösungsmittel, der Temperatur usw. haben diese linearen Bruchstücke verschiedene Neigung zur Abszisse und ergeben damit verschiedene K_m-Werte und Molekulargewichte."

Diese Ausführungen von Wo. Ostwald sind unrichtig; denn das Viscositätsgesetz gilt nur für eine Gruppe von molekularen Stoffen, nämlich für die Stoffe mit Fadenmolekülen. Bei Stoffen mit kugelförmigen Molekülen, und zwar bei niedermolekularen wie bei makromolekularen ist dagegen die Vis-

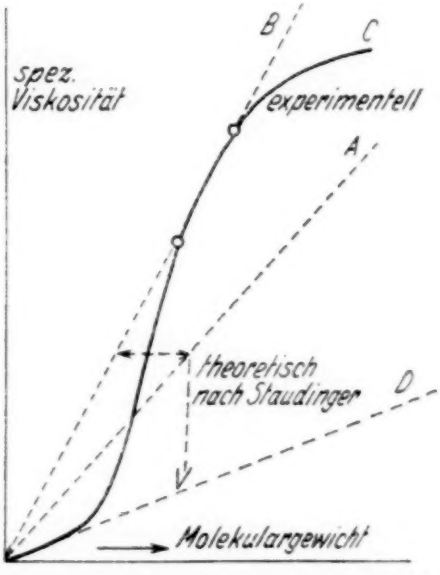


Abb. 1. Beziehung zwischen spezifischer Viscosität und Molekulargewicht nach Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **70**, 73 (1935)

cositätszahl unabhängig vom Molekulargewicht stets die gleiche; die Viscositätszahl ist bei diesen lediglich von der Solvatation der Moleküle abhängig. In der polymerhomologen Reihe der Glykogene wächst also die Viscositätszahl nicht mit dem Molekulargewicht an[1].

Abweichungen vom Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle, die vor allem bei synthetischen Hochpolymeren, weiter beim Kautschuk zu finden sind, lassen interessante Rückschlüsse auf den Bau ihrer langgestreckten Makromoleküle zu[2]. Das

[1] H. Staudinger u. E. Huseman, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937); E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **158**, 167 (1941).

[2] H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl., S. 209.

Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle wird übrigens heute in der Technik zur Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulosen und Cellulosederivaten allgemein benutzt[1]).

Wenn also Wo. Ostwald der Meinung ist, daß das von mir aufgestellte Viscositätsgesetz abgelehnt wird, so wird diese Einstellung nur für einen Kreis von ausgesprochenen Kolloidikern, die die Viskositätsphänomene lediglich vom Standpunkt der Kolloidchemie aus zu betrachten gewohnt sind, Gültigkeit haben[2]).

6. Bedeutung der Teilchengestalt in der Kolloidik und der makromolekularen Chemie

In seiner Besprechung sagt Wo. Ostwald auf S. 371[3]) folgendes:

„Ebensowenig ist die Erkenntnis neu, daß z. B. die Form der Teilchen wesentlich ist für die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines eukolloiden oder überhaupt kolloiden Systems. Daß z. B. Fettsäuremoleküle großer C-Zahl fibrillare, zugleich zickzackförmige Form haben, ist seit den klassischen Filmversuchen Langmuirs, d. h. seit dem Jahre 1917 wenigstens jedem Kolloidchemiker geläufig. Noch älter ist die Erkenntnis, daß z. B. bei Farbstoffen die Atomzahl des Moleküls keineswegs immer parallel geht mit dem mehr oder weniger kolloiden Charakter ihrer Lösungen (vgl. z. B. S. J. Levites, Kolloid-Z. **3**, 145 (1908); W. Biltz, van Bemmelen-Gedenkbuch, S. 108, 1910 usw.), und in dem oben zitierten Vortrag des Unterzeichneten aus dem Jahre 1922, in dem der Begriff des „Eukolloids=Makromoleküls" zum ersten Male entwickelt wurde, heißt es zu diesem Punkt: Zu berücksichtigen ist dabei nicht nur die Zahl der Atome, sondern auch ihre räumliche Lagerung, die „Sperrigkeit" des chemischen Moleküls, entsprechend der Tatsache, daß nicht notwendig Anzahl von Atomen und Molekülgröße einander symbat gehen müssen ... Wir Kolloidchemiker würden diese besondere

[1]) Vgl. Prüfungsmethoden der Fachgruppe Chemische Herstellung von Fasern, Blatt F Chem. 2; vgl. z. B. W. Zimmermann, Melliands Textilber. **23**, 73 (1942); H. A. Wannoff, Jentgen's Kunstseide und Zellwolle **29**, 44 (1942), und zahlreiche Arbeiten über den DP der Cellulose.

[2]) Auch das Buch von Philippoff, Viscosität der Kolloide, Verlag Steinkopff, 1942, behandelt das Viscositätsgebiet vom Standpunkt der Kolloidik. Deshalb wird das Gebiet der Molekülkolloide nur unvollkommen berücksichtigt. Über die Viscosität der Molekülkolloide vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl., Verlag Vieweg 1941, S. 59.

[3]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **90**, 371 (1940).

Klasse kolloider Systeme gewiß nicht als „Eukolloide" hervorgehoben haben, wenn wir uns der besonderen Wichtigkeit und Eigenart dieser Stoffe nicht voll bewußt gewesen wären, und die wiederholt von H. Staudinger vorgebrachte Behauptung, daß „man" vor seinen Arbeiten „annahm, daß die Kolloidteilchen annähernd kugelförmig sind" [z. B. „Buch" S. 141 (1932)], ist ebenfalls offenkundig irrtümlich."

Die Erkenntnis, daß auch Moleküle eine verschiedene Gestalt haben können, ist sehr alt, und ebenso ist auch die Frage nach dem Einfluß der Teilchengestalt auf die physikalischen Eigenschaften der Stoffe oft behandelt. Aber gerade Wo. Ostwald hat diesen Punkt bei vielen seiner Arbeiten nicht genügend berücksichtigt und ist so zu irrigen Vorstellungen gekommen, und zwar deshalb, weil er die kolloiden Phänomene der Lösungen makromolekularer Stoffe vom Standpunkt der Kolloidik behandelt. Betrachtet man nämlich diese kolloiden Lösungen als Lösungen von Stoffen in einem bestimmten Verteilungszustand, so wird man für ihre Teilchen im Durchschnitt kugelförmige Gestalt annehmen können, da die Ausbildung solcher Teilchen bei der Dispergierung einer Materie am wahrscheinlichsten ist. Daß die Kolloidteilchen auch andersartig gestaltet sein können, wurde natürlich auch von der Kolloidik in Betracht gezogen; aber die Frage nach der Abhängigkeit der Eigenschaften der Kolloide, z. B. ihrer Quellung und der Viscosität ihrer Lösungen von der Teilchengestalt, spielte in der früheren Kolloidik eine untergeordnete Rolle.

Die Bedeutung der Gestalt wurde gerade bei den lyophilen Kolloiden, also bei den Lösungen hochmolekularer Stoffe übersehen, und zwar infolge unrichtiger Vorstellungen über die Bildung derselben; denn man nahm an, daß die festen Produkte unter Solvatation quellen würden, bis schließlich die stark solvatisierten Kolloidteilchen in Lösung gingen[1]); für diese stark gequollenen Kolloidteilchen nahm Wo. Ostwald[2]) Kugelform an, wie dies in einer seiner Arbeiten durch Abb. 2 veranschaulicht wird.

Eine ganz andere Bedeutung erhielt die Frage nach dem Einfluß der Gestalt auf die Eigenschaften der Lösungen der Molekülkolloide, nachdem bewiesen war, daß die Kolloid-

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 250 (1927).
[2]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 200 (1927).

teilchen Makromoleküle sind. Besonders bedeutungsvoll wird dieses Gebiet unter der Voraussetzung, daß die Moleküle organischer Verbindungen, ebenso wie die Makromoleküle, nicht nur im festen und flüssigen Zustand, sondern auch in Lösung eine gewisse Formbeständigkeit[1]) besitzen. Diese Auffassung wird von Wo. Ostwald im Absatz 4 seiner Besprechung zwar abgelehnt; denn er wirft mir vor, daß ich mich immer noch nicht von dieser prinzipiellen irrtümlichen Vorstellung zu trennen vermöge. Unter der Voraussetzung der Formbeständigkeit ist ein viel größerer Einfluß der Gestalt der Moleküle auf die physikalischen Eigenschaften der Stoffe und ihrer Lösungen zu erwarten, als wenn man entsprechend den Vorstellungen von W. Kuhn[2]) und W. Haller[3]) eine Knäuelung der Fadenmoleküle in Lösung annimmt. So habe ich schon im vorigen Abschnitt darauf aufmerksam gemacht, daß Ostwalds Ansicht irrig ist, nach der zwischen Viscosität und Teilchengewicht bzw. Molekulargewicht im kolloiden Gebiet ein Maximum bestehen soll; denn bei kugelförmigen Teilchen ist die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen bei gleicher Solvatation unabhängig von der Größe der Teilchen. Nur bei polymerhomologen Stoffen mit Fadenmolekülen nimmt die Viscositätszahl proportional dem Polymerisationsgrad, also der Kettenlänge, zu. Die weiteren Konsequenzen dieses Viscositätsgetzes, nämlich daß polymeranaloge Stoffe mit Fadenmolekülen, unabhängig vom Durchmesser derselben, die gleiche Viscositätszahl besitzen[4]), findet eine einfache Deutung unter der Annahme einer Formbeständigkeit der langgestreckten Moleküle.

Infolge Nichtbeachtung dieses auch für die Kolloidik wesentlichen[5]) Punktes fand Wo. Ostwald, trotz langjähriger mühsamer Arbeiten, nicht die richtige Erklärung für die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, die er

---

[1]) Vgl. H. Staudinger, Naturwiss. **22**, 65 (1934); Organische Kolloidchemie Verlag Vieweg 1941, II. Aufl., S. 201.

[2]) W. Kuhn, Z. angew. Chem. **51**, 641 (1938).

[3]) W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931); **61**, 26 (1932).

[4]) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl., Verlag Vieweg, 1941, S. 206.

[5]) Vgl. die Einteilung der Kolloide in Sphärokolloide und Linearkolloide, a. a. O. S. 117.

auf die Strukturviscosität zurückführt. Zur Erklärung dieser Abweichungen nimmt er Störungen der Solvathüllen dieser stark solvatisierten, annähernd kugelförmigen Teilchen an, wie aus folgenden Ausführungen und Abbildungen hervorgeht[1]).

„Einer der einfachsten Wege zu einer ausgesprochenen Struktur in einem Sol ergibt sich bei Steigerung entweder der räumlichen Konzentration oder der Stärke der Solvatation der Teilchen, nämlich dann, wenn die Teilchen bzw. Solvathüllen sich nicht nur berühren, sondern wenn letztere sich (theoretisch) überschneiden (auf diese und andere einfache Möglichkeiten hat der Verfasser schon wiederholt hingewiesen

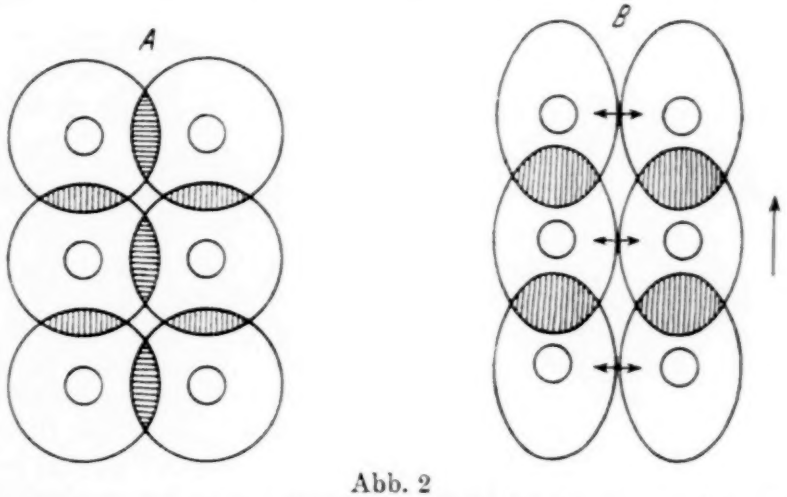


Abb. 2

A. Mechanischer Zusammenhang in einem dispersen System durch Überschneiden der Solvathüllen

B. Deformierung der Solvathüllen bei Strömung

nach Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 200 (1927)

[vgl. z. B. Kolloid-Z. **36**, 100 (1926)], so daß gewisse Flüssigkeitsanteile zwischen den Teilchen von den letzteren mehrfach gebunden erscheinen. Es ist dies wohl eine der einfachsten Möglichkeiten einer Strukturbildung, d. h. eines mechanischen Zusammenhangs in einem dispersen System (Abb. 2A). Wird ein solches System in einer Richtung bewegt, und ist eine Deformierung der Solvathüllen dabei möglich, so wird sich diese Struktur spontan auflösen, und zwar so, daß sich zunächst Teilchenfäden in der Bewegungsrichtung bilden (Abb. 2B). Es entsteht

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 199 (1927). Erst in einem späteren Abschnitt auf S. 205 weist er darauf hin, daß nichtkugelige Gestalt der Teilchen ebenfalls zur Störung rein laminarer Strömung, besonders natürlich in Verbindung mit Brownscher Bewegung, führen kann, ohne die Bedeutung der Teilchengestalt für dieses anormale Strömungsverhalten zu erkennen.

also eine Art „fibrillarer Strömung", die offenbar für die Hydrodynamik fadenziehender oder spinnbarer Flüssigkeiten von besonderem Interesse ist, wie a. a. O. ausgeführt werden soll. [Als Anm.: Das Optimum in bezug auf Konzentration und Alter (Solvatationsgrad) für die Spinnbarkeit z. B. von Viscoselösungen konnte offenbar leicht an Hand obiger Vorstellungen (und Abb. 2) veranschaulicht werden. Übrigens stehen auch hier verschiedene Möglichkeiten für die Neigung zu fibrillarer Strömungs- und Fadenbildung zur Verfügung, z. B. auch die Längsorientierung von stäbchenförmigen Micellen im Verlaufe einseitiger Bewegung usw]."

Tatsächlich beruht aber dieses anormale Viscositätsverhalten von Lösungen homöopolarer Molekülkolloide lediglich auf der langgestreckten Gestalt der Makromoleküle; denn es ist nur bei Linearkolloiden zu finden[1]), nicht aber bei Sphärokolloiden, wie z. B. beim Glykogen. Wie im Jahre 1929 nachgewiesen wurde, nimmt das anormale Viscositätsverhalten mit zunehmender Länge der Moleküle, also mit zunehmendem Polymerisationsgrad, immer stärker zu und ist auf eine Orientierung der Fadenmoleküle in der strömenden Flüssigkeit zurückzuführen[2]):

„Die Abweichung vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, die darin besteht, daß die Viscosität einer solchen Lösung geringer wird, je schneller die Flüssigkeit strömt, ist darauf zurückzuführen, daß die langen Fadenmoleküle, die in der ruhenden Flüssigkeit regellos gelagert sind, durch die strömende Flüssigkeit parallel geordnet werden und so der Strömung weniger Widerstand leisten, als wenn sie ungeordnet sind."

Diese Vorstellung wurde dann von R. Signer durch die Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide 1930 gestützt[3]). Die viel komplizierteren anormalen Viscositätserscheinungen bei heteropolaren linearmakromolekularen Molekülkolloiden sind auf eine Schwarmbildung zwischen den Fadenionen zurückzuführen. Letztere Viscositätserscheinungen wurden als polyionische Viscositätserscheinungen[4])

[1]) Anm. bei der Korrektur: diese Aussage gilt nur für verdünnte Lösungen von Molekülkolloiden, nicht aber für Schmelzen, Sirupe usw., vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **99**, 121 (1942).

[2]) Zitiert aus H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2927 (1929).

[3]) R. Signer, Z. physik. Chem. (A) **150**, 257 (1930); vgl. weiter Helv. chim. Acta **14**, 1370 (1931); **17**, 59 (1934).

[4]) H. Staudinger u. E. Trommsdorf, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer,

von den linearmakromolekularen[1]), die in homöopolaren Lösungsmitteln auftreten, unterschieden. Also diese anormalen Viscositätserscheinungen finden unter Berücksichtigung der Gestalt der Makromoleküle eine ganz andere Deutung[2]), als sie von Wo. Ostwald vorgeschlagen wurde.

Daß Ostwald in seiner Kolloidik diese grundlegende wichtige Frage nach der Gestalt der Makromoleküle und der Kolloidteilchen nicht genügend berücksichtigt, erkennt man auch an der Einteilung der dispersen Systeme, die in den früheren und auch in der 11. Aufl. seiner Welt der vernachlässigten Dimensionen[3]) zu finden ist (Tab. 1).

Tabelle 1

Disperse Systeme

Grobe Dispersionen	Kolloide	Molekulardispersoide
Zunehmender Dispersitätsgrad →		
Perioden größer als 0,1 μ laufen nicht durch Papierfilter; können mikroskopisch aufgelöst werden	0,1 μ bis 1 mμ lauf. durch Papierfilter; können nicht mikroskopisch aufgelöst werden; diffundieren u. dialysieren nicht	Perioden klein. als 1 mμ; laufen durch Papierfilter; können nicht mikroskopisch aufgelöst werden; diffundieren und dialysieren

Diese Einteilung ist nur dann gültig, wenn man eine annähernde Kugelform der Kolloidteilchen zugrunde legt. Sie gilt also vor allem für die Dispersoidkolloide, nicht aber für die linearmakromolekularen Stoffe; denn die Fadenmoleküle von eu-

1932, S. 333; die Viscositätserscheinungen der heteropolaren Molekülkolloide wurden dann weiter von W. Kern bearbeitet; vgl. W. Kern, Z. physik. Chem. (A) **181**, 249 (1938); ebenda **181**, 283 (1938).

[1]) Vgl. H. Staudinger, Organ. Koll., 2. Aufl. S. 107.

[2]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer, 1932, S. 188; H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1993 (1937). W. Philippoff, der von 1935 an, also einige Jahre nach den ersten Untersuchungen, mit diesem Gebiet sich beschäftigt hat, geht auf diese Ergebnisse in seinen Publikationen ebensowenig ein wie in seinem Buch „Viskosität der Kolloide".

[3]) Vgl. Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen 11. Aufl. 1937, S. 20.

kolloiden Cellulosen vom Polymerisationsgrad 3000 haben eine Länge von 1,5 μ, sollten also ihrer Länge nach in das Gebiet grober Dispersionen gehören.

Wenn man also das Gebiet der Kolloide von dem der niedermolekularen und der groben Dispersionen abtrennen und dabei die Einteilung nicht nur auf Dispersoide mit kugelförmigen Teilchen beschränken will, sondern bei dieser Einteilung auch Linearkolloide berücksichtigt, dann wird man die Klassifizierung nicht, dem Vorschlag von Wo. Ostwald entsprechend, auf den Durchmesser der Teilchen gründen dürfen, sondern man wird z. B. die Zahl der Atome, die die Teilchen aufbauen, zugrunde legen müssen, wie es in der Einteilung (Tab. 2) der Fall ist[1]).

Tabelle 2

Disperse Systeme

Grobe Dispersionen	Kolloide	Niedermolekulare Dispersionen
Zunehmender Dispersionsgrad →		
Die Teilchen sind aus mehr als 10^9 Atomen aufgebaut, lauf. nicht durch Papierfilter, können mikroskop. sichtbar gemacht werden. Die Teilchen sind polydispers.	Die Teilchen sind aus 10^3—10^9 Atomen aufgebaut, laufen durch Papierfilter, können mikroskopisch nicht aufgelöst werden, dialysieren nicht. Die Teilchen sind meist polydispers.	Die Teilchen sind aus 1—10^3 Atomen aufgebaut: können nicht mikroskopisch aufgelöst werden, diffundieren und dialysieren leicht. Die Moleküle bzw. Ionen einheitlicher Stoffe haben gleichen Bau und gleiche Größe.

6. Zusammenfassung

Zusammenfassend sind die Einwände von Wo. Ostwald gegen die Ergebnisse der Freiburger Arbeiten darauf zurückzuführen, daß derselbe das Gebiet der hochmolekularen Verbindungen von einer anderen Arbeitsrichtung aus bearbeitet hat als ich. Wo. Ostwald behandelt die kolloiden Phänomene der Hochmolekularen als Phänomene von Stoffen eines bestimmten kolloiden Dispersitätsgrades, und zwar zeigt ein Stoff nach ihm gerade bei einer kolloiden Verteilung besondere Eigen-

[1]) Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg, 1941, S. 3, Tab. 2.

schaften. Die bedeutenden Erfolge, die die Kolloidik Wo. Ostwald zu verdanken hat, beruhen auf der Propagierung dieses Gedankens und als Gründer[1]) und langjähriger Leiter der Kolloidgesellschaft hat er den Erfolg einer Anerkennung dieser Arbeitsrichtung zu verbuchen.

Dagegen bin ich als Chemiker an die Bearbeitung der kolloidlöslichen Polymerisationsprodukte herangetreten und konnte nach chemischen Methoden den Nachweis für die Existenz von Makromolekülen, also von Molekülen in Dimensionen der Kolloidteilchen, führen. Da es sich bei diesen Molekülkolloiden um organische Verbindungen vom gleichen Bauprinzip wie bei den Niedermolekularen handelt, so sind auch bei der Bearbeitung dieses Gebietes z. B. der polymerhomologen Reihen im Grunde die gleichen Methoden anzuwenden, wie sie beim Studium der homologen Reihen niedermolekularer Verbindungen benutzt werden. Bei dieser Arbeitsrichtung ist es weniger notwendig, die Bedeutung des kolloiden Zustandes zu betonen, als vielmehr eine Beziehung zwischen der niedermolekularen und der makromolekularen Chemie herzustellen. So wird das Gebiet der Molekülkolloide ein Teilgebiet der organischen Chemie[2]).

Nachwort bei der Korrektur

Ein erneutes Klagen[3]) von seiten Wo. Ostwalds wegen des „beklagenswerten Mißbrauches des Begriffes Eukolloide" gibt zu folgender Feststellung Veranlassung.

Wie aus vorstehenden Ausführungen hervorgeht, hat es Wo. Ostwald in den Jahren 1922—1932 vermieden, zu der grundlegenden Frage, ob die Kolloidteilchen in den Lösungen der hochmolekularen Stoffe Micellen im Sinne von P. Karrer, K. Hess, O. Herzog, M. Bergmann, K. H. Meyer und H. Mark usw. oder Makromoleküle sind, irgendeine Stellung zu nehmen, obwohl gerade er die in diesem Zeitraum vielfach angezweifelten Ergebnisse[4]) des Freiburger Labora-

[1]) Vgl. Kolloid-Z. 30, 353 (1922).

[2]) Dieser Gedanke wurde schon in „Einteilung der Kolloide", Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1691 (1934) ausgesprochen.

[3]) Vgl. die Besprechung der „Organischen Kolloidchemie", II. Aufl. Verlag Vieweg 1941 von Wo. Ostwald in der Kolloid-Z. 99, 121 (1942).

[4]) Vgl. z. B. K. H. Meyer, Z. angew. Chem. 42, 76 (1929); Naturwiss. 17, 255 (1929); J. Sakurada u. K. Hess, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1174 (1931).

toriums hätte begrüßen müssen[1]), falls er damals seinen 1922 geäußerten Gedanken über den Begriff der Eukolloide dieselbe Bedeutung wie heute beigemessen hätte. Wenn er jetzt, nachdem die Ergebnisse der makromolekularen Chemie anerkannt sind, unter Bezugnahme auf seine 1922 noch unbewiesenen Anschauungen über die Eukolloide auf das mit diesem Begriff verbundene Gedankengut Anspruch erhebt, so kann ein solches Verhalten, soweit es zur „sozial-ethischen Seite der Wissenschaft gehört“[2]), dem Urteil der auf diesem Gebiet unterrichteten Leser überlassen bleiben; denn es ist sowohl die Stellungnahme von Wo. Ostwald zu diesen Fragen während dieser Zeitspanne in Publikationen und in einem Buch niedergelegt[3]), als auch die meinige[4]).

---

[1]) Wie wenig die Arbeiten auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie in diesem Zeitraum von der Kolloidik beachtet wurden, geht aus dem 1931 erschienenen Generalregister der Kolloid-Z. hervor, in dem nur wenige Arbeiten des Freiburger Laboratoriums angeführt sind. Z. B. fehlt ein Referat „Über die organischen Kolloide“ von H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Chem. **62**, 2893 (1929).

[2]) Vgl. Anm. 3 S. 279.

[3]) Vgl. die Zusammenstellung der Arbeiten von Wo. Ostwald im Generalregister der Kolloid-Z. **1931**, 146 und weiter die „Welt der vernachlässigten Dimensionen“ 11. unveränderte Aufl. aus dem Jahre 1937.

[4]) Vgl. H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose“, Verlag Springer 1932; dort sind auf S. 516 bis 519 die Arbeiten von meinen Mitarbeitern und mir auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie zusammengestellt.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen Bernhard. v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5.
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany